

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

UNIVERSITE DE SAÏDA -Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

SAIDI Berrezoug et ASLA Hanane

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

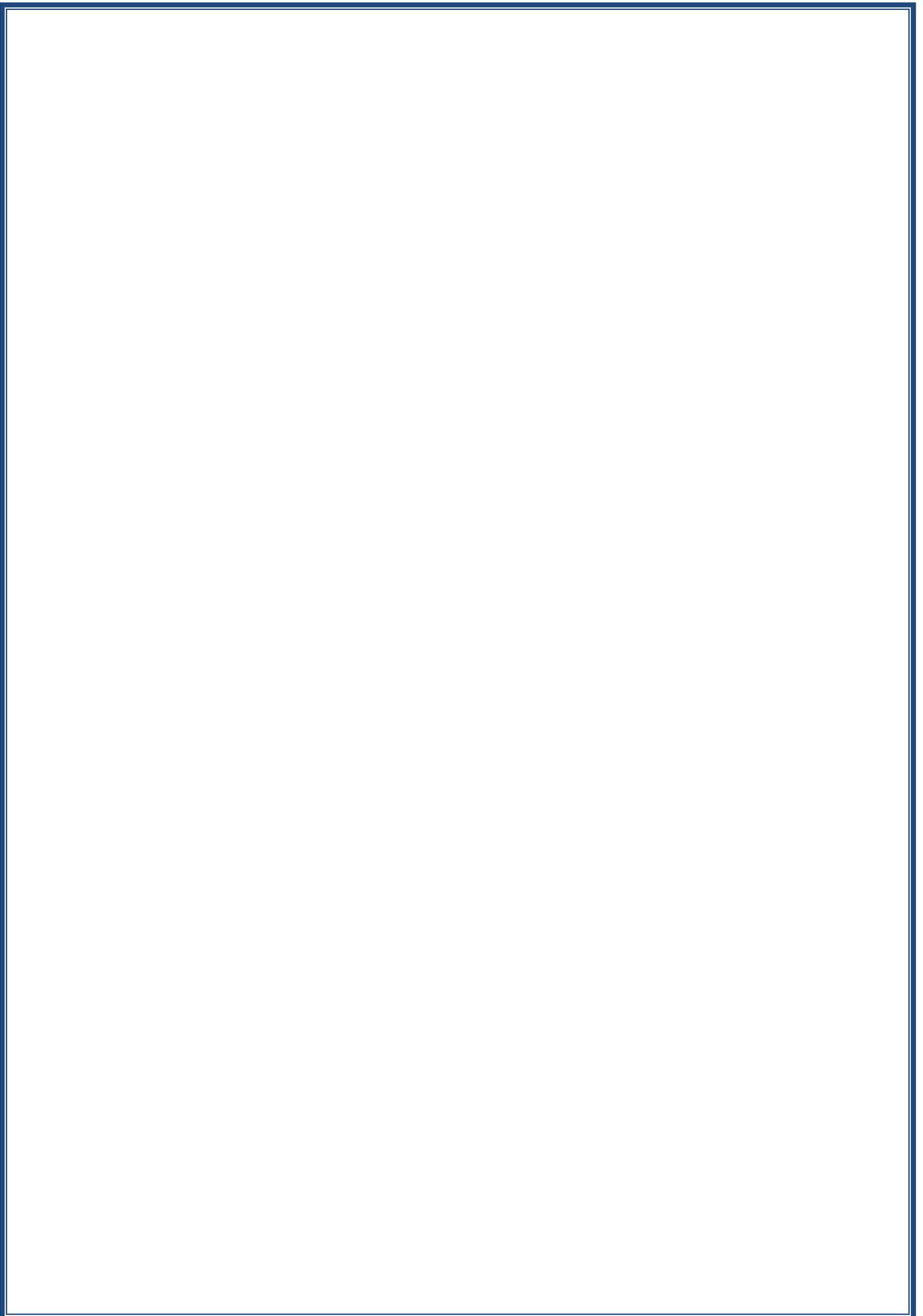
Spécialité : chimie inorganique

Thème

**Contribution à l'élimination d'un colorant Vert
Malachite par une argile intercalée au chrome**

Président	M ^{elle} . MOSTEFAI Asma	Pr Université	Dr. Moulay Tahar de Saida.
Encadreur	M ^{me} . RAMDANI Amina	MCA Université	Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examinatrice	M ^{me} . ZAOUI Fatiha	MCA Université	Dr. Moulay Tahar de Saida.
Examinatrice	M ^{elle} . OULD KADA Zahra	MCB Université	Dr. Moulay Tahar de Saida.

Année universitaire 2018/2019



Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu le Dieu le tout puissant de nous avoir donné courage et santé pour achever ce travail.

Nous voulons tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à M^{me} « RAMDANI Amina » notre encadreur, Maitre de conférences A à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, qui a dirigé notre travail; ses conseils et ses commentaires précieux nous ont permis de surmonter nos difficultés et de progresser dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous adressons nos vifs remerciements à M^{elle} MOSTEFAI Asma, Professeur à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, pour l'honneur de présider ses juges, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance.

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

Nous remercions vivement M^{elle} OULD KADA Zahra Maitre de conférences B à l'université Dr. Moulay Taher de Saida, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury.

Nous tenons à remercier très chaleureusement «Mr KADECHE Abdelkader» pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations 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 (Mme BOUDALI Soumia, Melle TABTI Alia).

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

Dédicaces

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux, le très miséricordieux.

Je dédie du fond de mon cœur ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères du monde, ma mère.

A mes frères.

A mes sœurs HIBA, KHAWLA.

A tous les familles SAIDI.

A tous mes amies et mon cher ami et binôme : ASLA.

A tous mes enseignants.

A toute les promotions de chimie inorganique et chimie organique 2018/2019 et tous mes collègues sans exception.

A Tous ceux que je connais et qui me connaissent et tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

SAIDI

Dédicaces

Au nom d'Allah, le tout miséricordieux, le très miséricordieux.

Je dédie du fond de mon cœur ce modeste travail :

Aux personnes les plus chères du monde, ma mère et mon père qui sont la lumière de ma réussite.

Mes grandes mères ZAHRA et ZANA

A mes frères KARIM, AMINE, ZAKI.

A mes sœurs Amel, NACIRA.

A mes chères tantes et mes oncles.

A tous les familles ASLA et AMMARI.

A mes sœurs en dieu : IMANE, IKRAM, MITA, HAFIDA, KAWTAR, DJAMAA, MOKHTARIA, ABIR.

A tous mes amies et mon cher ami et binôme : SAIDI

A tous mes enseignants.

A toute les promotions chimie inorganique et chimie organique 2018 et tous mes collègues sans exception.

A Tous ceux que je connais et qui me connaissent et tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

HANAN

Liste des abréviations

SS : La surface spécifique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

COIA : Complexes organo-inorgano-argileux.

BET : Brunauer, Emmett et Telle.

ΔG : Energie libre.

ΔH : Enthalpie.

ΔS : Entropie.

Mont-Na : argile sodée.

Mont-B : Argile brute.

Mont-Cr : Argile ponte de Cr.

CIM : Complexes inorgano-montmorillonites.

λ_{\max} : 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 Unités structurelles (a,b,c).Tétraédriques et Octaédriques.

Figure. I.2 Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

Figure. I. 3 Structure de minérale argileuse (Illite).

Figure. I.4 Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite ».

Figure I.5 Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique

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

Figure I.7 Argile gonflante.

Figure. I.8 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

Figure I.9 Représentation des étapes de synthèse des argiles intercalées et pontées

Figure II.1 Structure chimiques des colorants azoïque

Figure II.2 Structure chimiques des colorants triphénylméthane

Figure II.3 Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

Figure II.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes

Figure II.5 Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

Figure II.6 Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

Figure III.1 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

Figure III.2 Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Figure III.3 Représentation des différentes isothermes d'adsorption.

Figure IV.1 Diffractomètre des rayons X utilisé dans cette étude.

Figure IV.2 Détermination de λ_{\max} de la verte malachite

Figure IV.3 Courbe d'étalonnage de verte malachite.

Figure IV.4 Diffractogramme de l'argile brute Mont-B

Figure IV.5 Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na⁺

Figure IV.6 Diffractogramme de l'argile pontée Mont-Cr

Figure IV.7 Spectres IR de l'argile brute Mont-B et l'argile sodée Mont-Na⁺

Figure IV.8 Spectre IR l'argile.

Figure V.1 Adsorption de vert malachite par la bentonite (Mont-B, Mont-Na⁺, Mont-Cr,) et à T= 22°C, C₀=27.81 mg/l, V=10ml, m=0.05g, pH_i= 4.68

Figure V.2 L'adsorption du Vert Malachite par différents de masses de Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr à T= 22°C, C₀=27.81 mg/l, V=10 ml, pH_i=4.68

Figure V.3 Effet de la concentration (bentonite brute, pontée et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination V=10ml, t=30min, m=0.05g, T=20°C, pH_i=4.68

Figure V.4 Effet de la température sur l'évolution du rendement d'élimination C₀=27.81 mg/l, V=10ml, t=30min, m=0.05g pH_i=4.68

Figure V.5 Effet de pH (bentonite brute et ponté) sur l'évolution du rendement D'élimination V=10ml, t=30min, m=0.05g, T=22°C)

Figure V.6 Ln Kc en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles (Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr).

Figure V.7 Isotherme d'adsorption de Mont-B, m=0.05, V=10ml T = 22°C

Figure V.8 Isotherme d'adsorption de Mont-Na⁺, m= 0.05g, V=10mL, T = 22°C

Figure V.9 Isotherme d'adsorption de Mont-Cr, m=0.05, V=10 mL T = 20°C.

Figure V.10 Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr.

Figure V.11 Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.

Figure V.12 Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.

Figure V.13 Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.

Figure V.14 La cinétique du pseudo ordre 1 de Mont-B du VM

Figure V.15 La cinétique du pseudo ordre 1 de Mont-Na⁺ du VM

Figure V.16 La cinétique du pseudo ordre 1 de Mont-Cr du VM

Figure V.17 La cinétique du pseudo ordre 2 de trois argileux (Mont-B, Mont- Na⁺, Mont-Cr) de VM.

List des tableaux

Tableau I.1 Classification des phyllosilicates

Tableau II.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes

Tableau II.2 Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

Tableau II.3 Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Vert de malachite.

Tableau III.1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau IV.1 Récapitulatif des réactifs utilisés

Tableau IV.2 Caractéristiques des solutions portantes (PCBC) préparées

Tableau IV.3 Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée

Tableau V.1 Paramètres thermodynamiques

Tableau V.2 Constantes de Freundlich et de Langmuir

Tableau V.3 les paramètres des modèle pseudo deuxième ordre et premier ordre pour le VM.

Sommaire

Introduction générale	12
Références.....	14
I.1 Généralité sur les argiles.....	17
I.2 Structure des minéraux argileux.....	17
I.2 .1 Les principales familles structurales	18
a) Famille des minéraux à 7A°.....	18
b) Famille des minéraux à 10A°	19
c) Famille des minéraux a14A°	20
I.3 Classification des argiles	21
I.4 Propriétés des minéraux argileux	22
I.4.1 La surface spécifique	22
I.4.2 Notions de cations échangeables.....	22
I.4.3 Hydratation et gonflement.....	24
I.4.4 Espace interfoliaire	25
I.5 LES ARGILES PONTEES.....	25
I.6 Conclusion	26
Références bibliographiques	27
II.1 Introduction	30
II.2 Définition d'uncolorant	30
a) colorants naturels.....	31
b) colorants synthétisés.....	31
II.3.1 La classification chimique	31
a) Les colorants azoïques.....	31
b) Les colorants triphénylméthanes.....	32
c) Les colorants anthraquinoniques.....	33
d) Les colorants indigoïdes	33
e) Les colorants nitrés et nitrosés	33
II.3.2 Classification tinctoriale	34
a) Colorants cationiques ou basiques	34
b) Colorants anioniques ou acides.....	34
c) Colorants directs ou substantifs	34
d) Colorants à mordants.....	35

II.4 impacts environnementaux	35
II.4.1 Normes algérienne	35
II.8 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (Le vert de malachite)	36
II.8.1 Définition	36
II.8.2 Propriétés physicochimiques	37
II.8.3 Utilisations	37
II.9 Conclusion	38
Références bibliographiques	39
III.1 Introduction	42
III.2 Définition	42
III.3. Caractéristique d'adsorption.....	43
III.3.1. L'adsorption physique.....	43
III.3.2. L'adsorption chimique	43
III.3.3. Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	43
III.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	45
III.5. Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide	46
III.5.1 Isotherme de type S (Sigmoïde).....	46
III.5.2 Isotherme de type L (Langmuir)	46
III.5.3 Isotherme de type H (Haute affinité).....	46
III.5.4 Isotherme de type C (partition Constante).....	46
III.6. Les modèles des isothermes d'adsorption	47
a) Modèle de Langmuir	47
b) Modèle de Freundlich.....	47
III.7. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	48
III.7.1. Concentration	48
III.7.2. Vitesse d'adsorption	48
III.7.3. Nature d'adsorbant	48
III.7.4. La nature de l'adsorbat	49
III.8 La Cinétique d'adsorption	49
III.8.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	49
III.8.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre.....	50
III.9 Conclusion.....	50
Références Bibliographiques	51

IV.1. Introduction	55
IV.2. Réactifs et produits utilisés	55
IV.3. Purification de la bentonite brute	56
a) Sédimentation de l'argile	56
IV.3.2 Préparation de l'argile sodée (Mont-Na).....	56
IV.3.2.1 Epuration chimique de l'argile	56
1) Lavage avec HCl	56
b) Lavage avec H_2O_2	57
IV.3.2.2 Saturation avec NaCl	57
IV.3.3 Préparation des argiles pontées.....	57
□ Solutions pontantes.....	57
□ Complexes inorgano-montmorillonites (CIM)	58
IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux	58
IV.4.1 Spectrométrie de Fluorescence X (Analyse chimique)	58
IV.4.2 spectroscopie infrarouge.....	59
IV.4.2.1 Appareillage	59
IV.4.2.2 Technique de préparation.....	59
IV.4.3. Diffraction des rayons X	60
IV.5. Etude expérimentale de l'adsorption du colorant.....	61
IV.6. Procédure de dosage	61
IV.6.1. Détermination de λ_{max}	61
IV.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	62
IV.7. Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées	63
IV.7.1 Analyse chimique par Fluorescence X :.....	63
IV.7.2. Examen par Diffraction par rayon X.....	64
IV.7.3. Examen par la spectroscopie Infrarouge	66
IV.7.3.1 Groupement OH :	66
IV.7.3.2. Liaison Si-O :	66
IV.7.3.3. Liaisons M-OH (M= Al, Mg, Fe).....	67
IV.8. Conclusion	68
Référence	69
V.1 Introduction	71
V.2 Adsorption du Vert Malachite sur les différents matériaux	71

V.2.1 Effet de temps d'agitation.....	71
V.2.2 Effet de masse d'adsorbant	73
V.2.3 Effet de concentration.....	73
V.2.4 Effet de température	74
V.2.5 Effet du pH de la solution	75
V.2.6 Etude thermodynamique	76
V.2.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	78
V.2.7.2 Modèle de Freundlich	80
V.2.8 L'étude cinétique de l'adsorption	83
V.2.8.1 Equation du premier pseudo ordre	83
V.2.8.2 Equation du second pseudo ordre.....	85
V.3 Conclusion.....	87
Références.....	88
Conclusion générale	90

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la pollution des eaux des rejets textiles par des produits chimiques organiques (les colorants) est devenue actuellement un problème environnemental et sanitaire majeur. Ces produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [1].

Selon les lois sur la protection de l'environnement, plusieurs pays et notamment l'Algérie ont reconnu les colorants comme des micropolluants très toxiques soit par contact, inhalation ou ingestion. Il s'agit de l'application des mesures législatives et réglementaires de plus en plus strictes pour la protection de l'eau et de l'environnement [2].

Les colorants synthétiques sont des molécules comprenant un assemblage de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc.), de groupes chromophores, auxochromes et un groupe solubilisant. Le chromophore est la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support, et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [1].

Depuis longtemps, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau, des textiles et des aliments etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle [1].

Plusieurs chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent afin d'éliminer les colorants et réduire leur toxicité utilisant des méthodes très efficaces afin d'arriver à des concentrations très faibles dans les effluents industriels. Plusieurs techniques comme l'électrocoagulation, les procédés d'oxydation avancés, les procédés membranaires, la coagulation-floculation, la technique biologique et l'adsorption ont été étudiées et étudiées [3]. L'adsorption est très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau grâce à son efficacité et son faible coût. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants utilisant des matériaux dotés d'un grand pouvoir adsorbant comme les argiles [4].

De par leurs propriétés (élasticité, isolation, adsorption, propriétés catalytiques, gonflement et abondance...), les argiles utilisées dans différents domaines comme

l'agriculture, pétrolier, le traitement des eaux, clarification d'huiles végétales, pharmacie, cosmétique. Ces argiles sont composés de minéraux dont la principale composante est la montmorillonite, elles sont utilisées soit à l'état naturelle, soit modifié par l'insertion des espèces organiques ou inorganiques entre les feuilles appelés argiles pontées. Cette modification leur confère des propriétés très intéressantes notamment l'agrandissement de l'espace interfoliaire et une capacité d'échange ionique très importante (adsorption) [5].

Dans cette optique, notre intérêt se focalise dans ce travail, fondamentalement, à l'élimination du colorant basique (vert malachite) afin de réduire sa toxicité.

Ce mémoire intitulé « Contribution à l'élimination d'un colorant Vert Malachite par une argile intercalée au chrome », il se présente en deux parties, la première partie étant 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 synthétiques, le dernier discute le phénomène d'adsorption.

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 (Vert Malachite) par l'argile brute (Bentt-B), sodée (Mont-Na⁺) et pontée (Mont-Cr). L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale en adsorbât ou 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] Wafaa LEMERINI ep. SEBAA, Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine, These de doctorat, Département de Biologie Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Substances Naturelles et Analyses (COSNA, Université AboubekrBelkaid de Tlemcen, 2016.
- [2] Zhenwang, L., ZhenLu, C., & Jianyan, L. (2000, October). The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. In 15th World Conference on Non-Destructive Testing (pp. 15-21).
- [3] Bouberka, 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] Ramdani, A., et al. "Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials." *Desalination* 250.1 (2010): 408-413.
- [5] Ma, Y. L., Xu, Z. R., Guo, T., & You, P. (2004). Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 283-288.

Partie I

Etude

bibliographique

Chapitre I

Les argiles

I.1 Généralité sur les argiles

L'argile est une matière première, se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2\mu\text{m}$), constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets. Cette matière est utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [1].

Les argiles sont les fractions minérales d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$ [2].

L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K)[3].

I.2 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates. Ils sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle. Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques ou magnésiens [4]. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire. Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie.

L'organisation de la structure des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} .

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}), en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent pour former des couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets adjacents s'appelle l'espace interfoliaire [5].

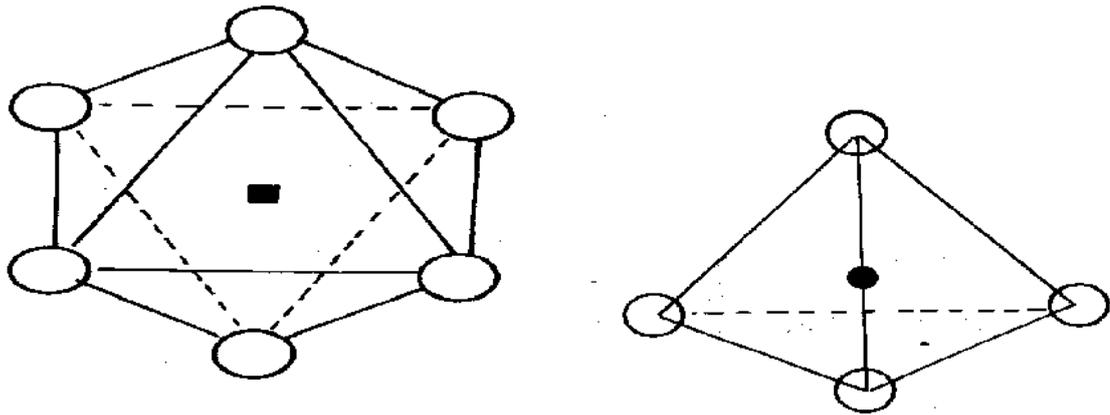


Figure. I.1 Unités structurales (a,b,c).Tétraédriques et Octaédriques.

I.2 .1 Les principales familles structurales

Il existe différentes classifications des minéraux argileux. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue trois grandes familles :

a) Famille des minéraux à 7Å°

Chaque feuillet est obtenu par l'association d'une couche tétraédrique et d'une autre octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite. Il est symbolisé par TO ou type 1 :1; son épaisseur est d'environ 7 Å. on représente les schémas des motifs unitaires [6].

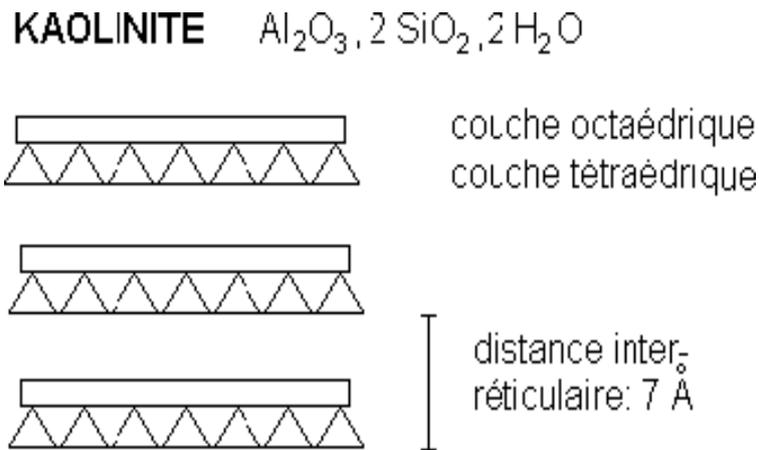


Figure. I.2 Structure de minérale argileuse « la kaolinite ».

b) Famille des minéraux à 10A°

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques (T-O-T). C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite .L'illite se présente sous forme des feuillets de 10A° à trois couches.

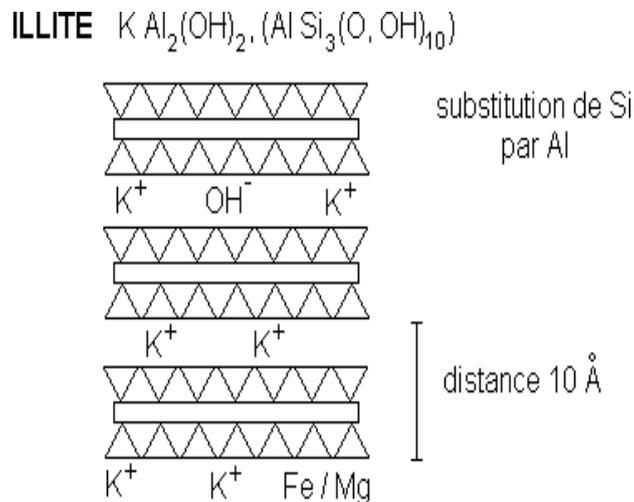


Figure. I. 3 Structure de minérale argileuse (Illite).

c) Famille des minéraux a14A°

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par sa structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14A° du type Mica, et d'un feuillet brucitique.

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, du fait que le feuillet brucitique est électriquement chargé. Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [3].

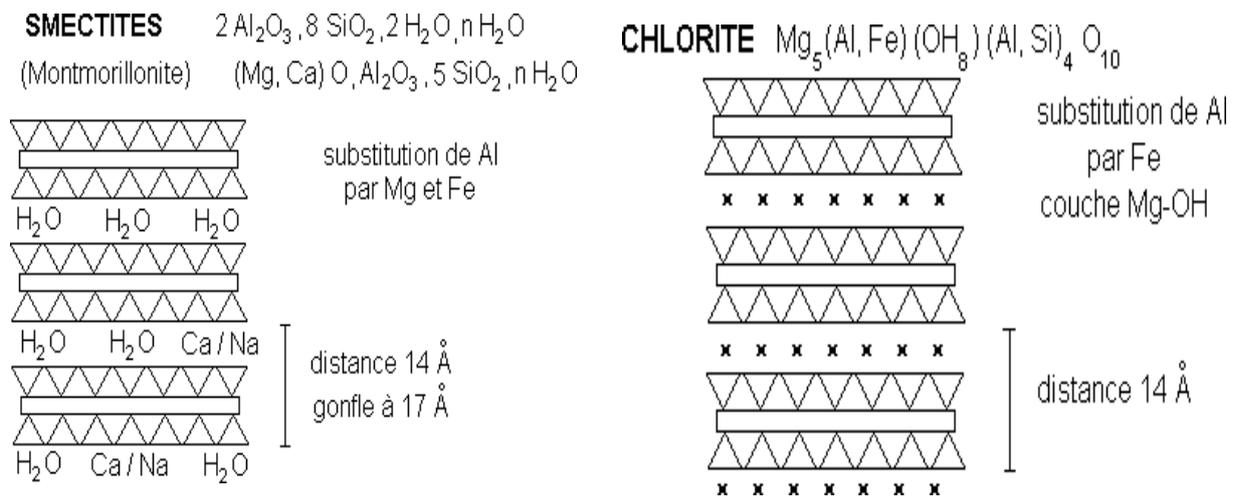


Figure. I.4 Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorionillite ».

I.3 Classification des argiles

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

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

Tableau I.1: Classification des phyllosilicates[8].

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	Caanhydre
				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 , Hydrates
Vermiculite Tri octaèdres	3					
X≥0.255	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Mg ⁺² , Na ⁺ , Ca ⁺² , K ⁺
				Hectorite	3	
			Montmorillonite	Montmorillonite	2	Hydratés
				Beidellite	2	
X=0		Pyrophyllite talc	-	Pyrophyllite		Aucun
				Talc Minnesota	3	

I.4 Propriétés des minéraux argileux

I.4.1 La surface spécifique

La surface spécifique (S_s) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (AS) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g : [9]

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

La surface des minéraux argileux est supérieure à celles des minéraux de même taille mais de forme différente [10]. D'après la figure I.11, on remarque 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 (S_s) augmente.

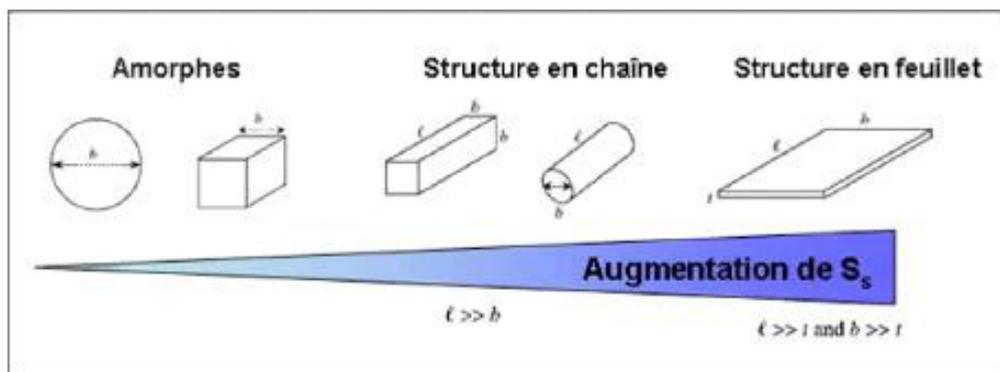


Figure I.5 Influence de la forme de la particule sur la surface spécifique [9]

I.4.2 Notions de cations échangeables

La neutralité électrique des charges doit être respectée, et cela à l'échelle du motif unitaire ou de la maille constituant le feuillet argileux, elle peut être obtenue par simple combinaison des couches tétraédriques de silice (Si) et des couches octaédriques d'alumine (Al) comme dans le cas de la kaolinite. Plus généralement, en raison de ce que les cations constitutifs de certains sites du réseau sont souvent substitués par d'autres, de valence plus faible, l'équilibre électrique ne peut être rétabli que par l'apport de charges de compensation [11].

En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction des cations dans les cavités hexagonales de sa

couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites.

Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite [12].

Comme il n'y a pratiquement plus d'attraction entre les feuillets successifs ils sont alors facilement accessibles par le milieu environnant et peuvent être échangés avec d'autres ions. Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi, dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal.

La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile calcinée a 1000 C°. Pour les montmorillonites, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 meq/100g, [13].

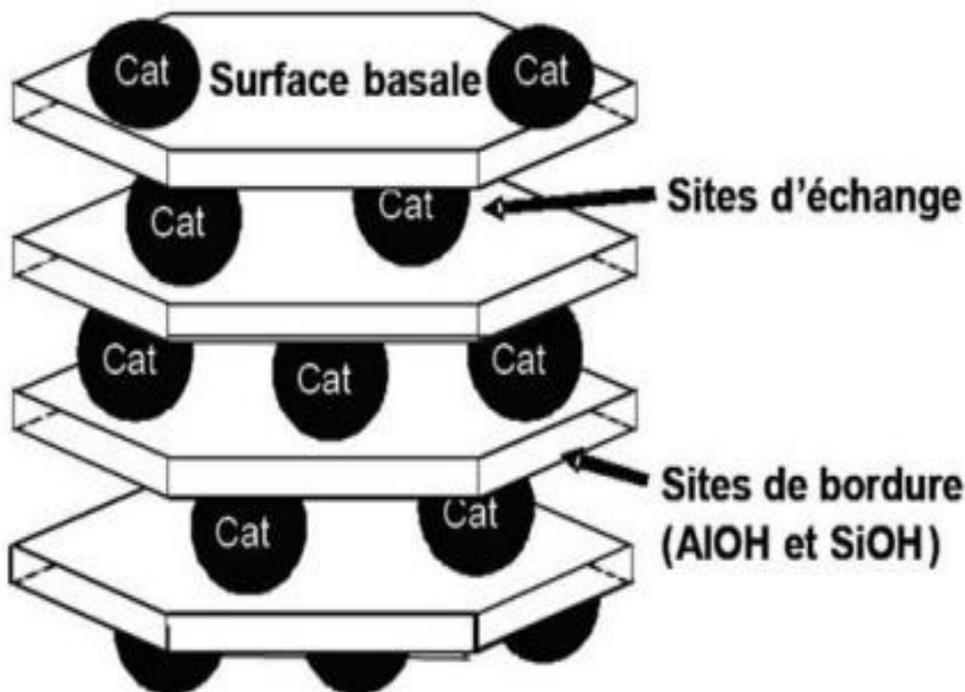


Figure I.6 Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.

I.4.3 Hydratation et gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes (libre ou liée). Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quant la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire [09].

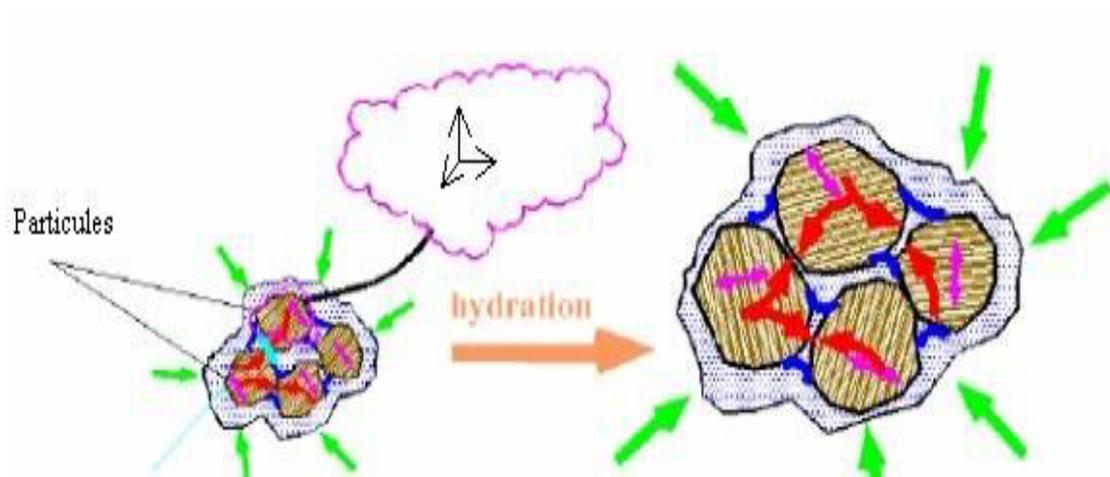


Figure I.7 Argile gonflante

I.4.4 Espace interfoliaire

C'est l'espace qui sépare les unités structurales.

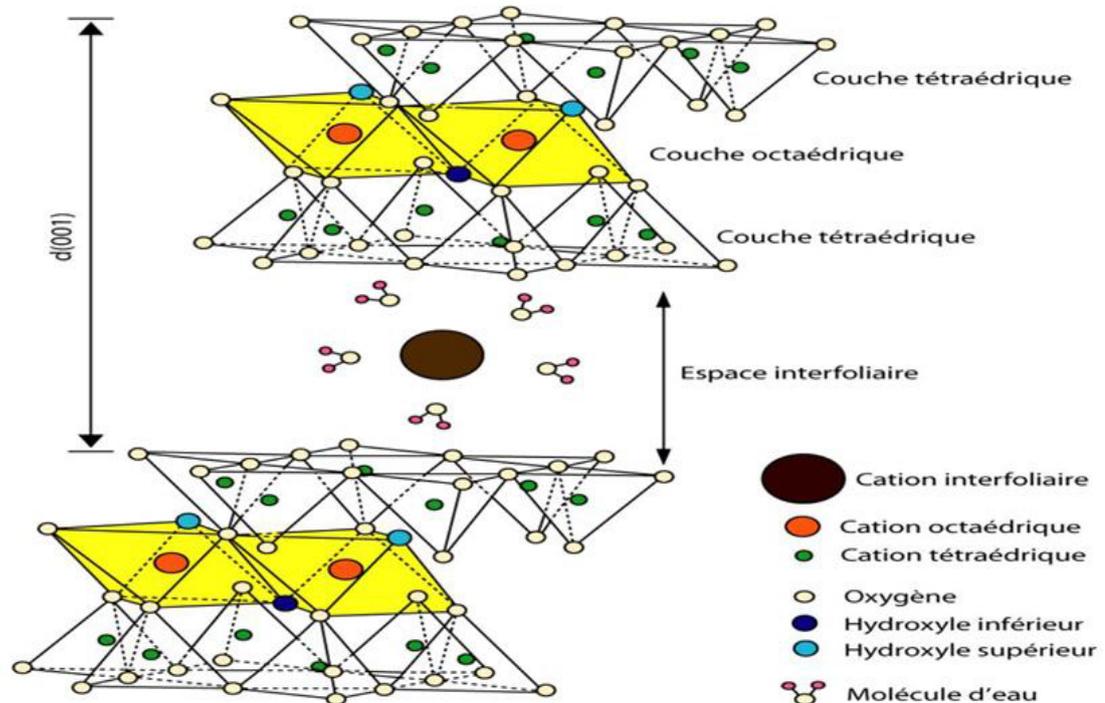


Figure. I.8 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

I.5 LES ARGILES PONTEES

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques (pontées) par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxy métalliques, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique

élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité (Schoonheydt *et al.* 1999)[14].

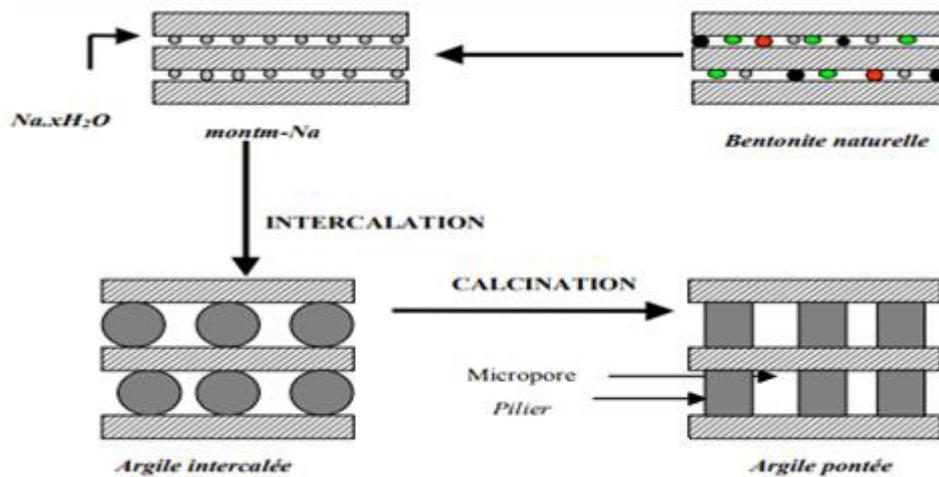


Figure I.9 Représentation des étapes de synthèse des argiles intercalées et pontées [14]

I.6 Conclusion

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

Le pontage des argiles dépend de nombreux critères dont on cite la nature de l'argile, du métal intercalé. Dans la suite de notre travail, nous allons donner les résultats de la rétention d'un colorant par une argile pontée au Chrome.

Références

- [1] S. Caillere, s . Henin. Minéralogie des argiles, massonetcie1963.
- [2] Millot, g. Géologie des argiles, tome1, masson1954.[15] s. El guendi, j. Lebek et w. Wardyslaw (1996), ys choi et j. Cho (1996), color removal dyes from waste water using vermiculite. Environ. Technol, 17, 1169-1180.
- [3] Montes-Hernandez, G. (2002). Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images (Doctoral dissertation, Strasbourg 1)
- [4] Morel, R. (1989). Les sols cultivés, techniques et documentations. Dynamique générale de la matière organique. Ed. Lavoisier, 310-325.
- [5] Sommé, J. (2003). Campy, M. et Macaire, JJ, 2003-Géologie de la surface. Erosion, transfert et stockage dans les environnements continentaux. Quaternaire, 14(4), 279-280.
- [6] Millot, g. "géologie des argiles, tome1, masson1954.[15] s. El guendi, j. Lebek et w. Wardyslaw (1996), ys choi et j. Cho (1996), color removal dyes from waste water using vermiculite." environ. Technol 17: 1169-1180.
- [7] S. A. Boyd,s. Shaobai , j. Flee, m. Max mortlan et al (2001), in situ clay modification for environmental remediation , book of abstracts 211th acs natural meeting, new orleans, march24-28.
- [8] BERGAYA, Faiza et LAGALY, Gerhard. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. Developments in clay science, 2006, vol. 1, p. 1-18.
- [9] L.j.micho.barreso.l.hegge et j. J.pinnaviamontages.r c. Zielke. J. J pinnavaia et al (1998).Co-Intercalation of Al₁₃Polycations and nonionic surfactants in montmorillonite clay, Langmuir, 9, 1794-1800.
- [10] E. Eslinger, d. Peaver, clay minerals for petroleum geologist and engineers, sepm short course notes n° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, use (1988).
- [11] Fripiat, J., Chaussidon, J., & Jelli, A. (1971). Chimie-physique des phénomènes de surface: Applications aux oxydes et aux silicates. Masson.
- [12] B.SAMIRA <<Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture>>mémoire d'ingénieur d'état (2008-2009), université de M'Hamed Bougera, Boumerdes

[13] Le Pluart, L. (2002). Nano composites, époxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).

[14] O.bouras « propriétés adsorbantes d'argile pontées organophiles synthèse et caractérisation »

Chapitre II

Les Colorants

II.1 Introduction

De nos jours, la contamination des ressources présente un grand problème pour l'environnement. Elle est le résultat de l'utilisation massive des polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie. Nombreuses activités industrielles rejettent des effluents contenant de forte concentration en colorants. C'est le cas des industries textiles, des industries de papier, des matières plastiques des tanneries et cuir, des industries agroalimentaires et de chimie minérale [1].

L'utilisation des colorants par l'homme remonté à la plus haute antiquité, mais ce n'est qu'en 1856 que fut découvert, par William Henry, Perkin et Hofmann [2]. On distingue parmi les substances colorées les pigments et les teintures.

II.2 Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, C'est un composé organique capable d'absorber certaines radiations lumineuses dans le domaine spectral visible 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 [3].

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)
Le tione (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

On peut regrouper les colorants dans deux catégories selon leur origine, naturels ou bien synthétisés.

a) colorants naturels

Ils sont trouvés généralement dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits). On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre

b) colorants synthétisés

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [4]. Ils sont largement utilisés dans les industries grâce à la facilité de leurs synthèse, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux celles naturels [5].

Actuellement, les producteurs de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et la procédure d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R=Red ; Y=Yellow ou G= Green ; B=Bleu; 2B= more Bleu, etc.) ou une qualité (L=résistant à la lumière) [6].

II.3.1 La classification chimique**a) Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques contiennent un groupement $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de groupe azo présenté dans la structure moléculaire on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Les colorants azoïques existent dans plus de 1000 produits commercialisés et représentent 50% [7,8] environ de la production mondiale des colorants. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [9].

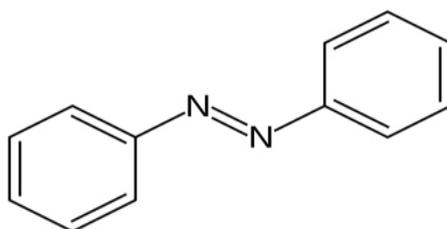


Figure II.1. Structure chimiques des colorants azoïque

b) Les colorants triphénylméthanes

Triphénylméthane est la base des colorants triphénylméthanes, C'est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure dans un grand nombre de composés organiques colorés. La coloration intense de ces colorant provient du large système conjugué du l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique [10].

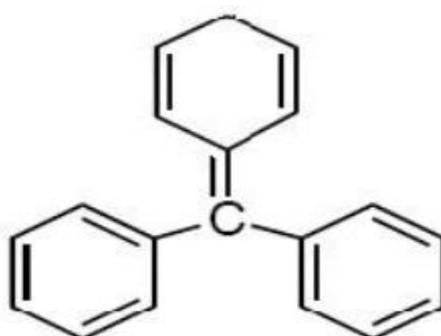


Figure II.2. Structure chimiques des colorants triphénylméthanes

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 polyesters, acétate et tri-acétate de cellulose [11].

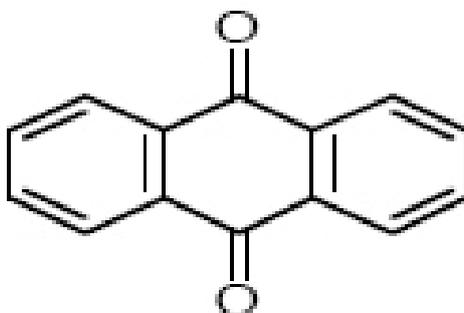


Figure II.3. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques

d) Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [12,13].

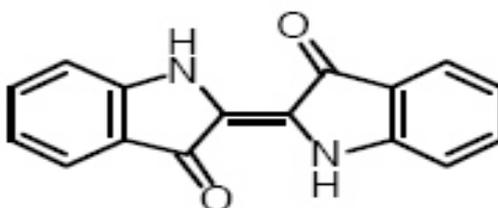


Figure II.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes

e) Les colorants nitrés et nitrosés

L'utilisation de ces colorants nitrés et nitrosés est très limitée. 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) [14].

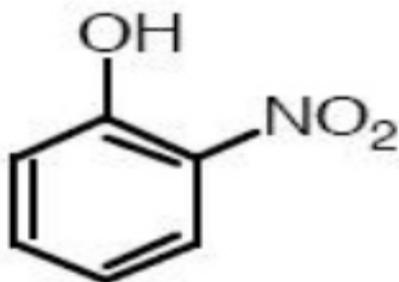


Figure II.5. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés

II.3.2 Classification tinctoriale

a) Colorants cationiques ou basiques

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau et grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [10,15].

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 [16,17].

b) Colorants anioniques ou acides

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent de divers classes chimiques telles que les azoïques, les triphénylméthanes. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [17,18].

c) Colorants directs ou substantifs

les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques. Ils sont utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière. la majorité de ces colorants sont utilisés à la teinture des tissus de doublures [19].

d) Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel métallique tel que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer pour donner différents complexes colorés [20].

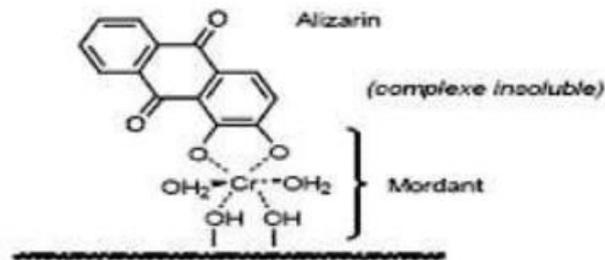


Figure II.6: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

II.4 impacts environnementaux

Plusieurs colorants sont visibles dans les milieux aqueux même à des très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [21]. Le rejet de ces eaux colorées dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un risque potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

II.4.1 Normes algérienne

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. Le gouvernement Algérien est doté d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu aquatique [22]. Le tableau suivant précise les limites algériennes de ces rejets.

Tableau II.2 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température	°C	30	35
Ph	-	6,5-8,5	6-9
DBO ₅	mg.L ⁻¹	150	200
DCO	mg.L ⁻¹	250	300
Matière décantable	mg.L ⁻¹ -	0,4	0,5
Matière non dissoute	mg.L ⁻¹ -	30	40
Oxydabilité	mg.L ⁻¹ -	100	120
Permanganate	mg.L ⁻¹ -	20	25

II.8 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (Le vert de malachite)

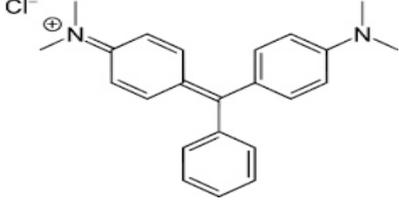
II.8.1 Définition

Le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite, qui est également appelée vert d'aniline ou vert de diamant B [23]. C'est un produit chimique principalement connue par ses qualités de colorant bleu-vert. Celui-ci est commercialisé dans un flacon en verre de 25g sous forme solide.

II.8.2 Propriétés physicochimiques

Tableau II.3 : Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant

Vert de malachite [24].

Structure	
Apparence	Cristaux vert foncé
Formule brute	$C_{25}H_{24}O_4N_2$
Masse Molaire (g /mol)	376,42
Couleur	Bleu-vert
Solubilité	110 g/l H ₂ O (24 °C forme oxalate)

II.8.3 Utilisations

Le vert de malachite est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le Nylon, la laine, la soie et le coton [25].

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

II.9 Conclusion

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

Le but de cette étude consiste à l'élimination d'un colorant cationique « vert malachite » sur des supports Argileux (naturelle et modifiée), particulièrement d'origine Algérienne (bentonite de la région d'ouest Algérie- Maghnia).

Références

- [1] Caillère, S., Hénin, S., & Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature* (p. 182). Masson.
- [2] Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., ... & Stanjek, H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 761-772.
- [3] Nawel, k. H. E. L. L. O. U. L. (2012). *Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances* (doctoral dissertation).
- [4] lahrici, p. M. A., ouazzani, p. M. F., misbahi, p. M. K., & kandri, p. M. N. I. Présenté par: Janati Samir.
- [5] Griffiths, J. (1984). Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reactions. In *Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes* (pp. 1-30). Society of Chemistry Industry Oxford.
- [6] Heinrich, Z. (1991). *Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. New York: VCH.
- [7] Konda, L. N., Czinkota, I., Füleky, G., & Morovján, G. (2002). Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(25), 7326-7331.
- [8] Zhou, Z., & Gunter, W. D. (1992). The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays and Clay minerals*, 40(3), 365-368.
- [9] Tombacz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., & Klumpp, E. (2004). The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35(3), 257-267.
- [10] Maillot G. *géologie des argiles : altérations, sédimentologie, géologie*, Masson et Cie, p . 35, paris, 1964
- [11] CATY W. M., The colloidal nature of kaolinite , *American Ceramic society Bulletin*, Vol .77, pp .72-76,199
- [12] SALIMA, ATTOUTI. *Activation de deux algues mediterraneennes par diverses methodes pour l'elimination de colorants*. 2013. Thèse de doctorat.
- [13] Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., & Yhya, A. I. (2008). Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1268-1272.

- [14] Journal officiel de la republique algerienne na 26 Décret exécutif n 06-141 du 20 Rabier El Aoul 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels
- [15] Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (2002). Sorption of Eu on Na-and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(13), 2325-2334.
- [16] Swahney B. L., Selective sorption and fixation of cations by minerals: a review, *Clays and clay minerals* , Vol .20 ,pp. 93-100 ,1972
- [17] Bradbury, M. H., & Baeyens, B. (1999). Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochimica et cosmochimica acta*, 63(3-4), 325-336.
- [18] Moore, J. A., & Moore, J. A. (1975). *Chimie organique moderne: travaux pratiques*. Editions HRW.
- [19] Rosenberg, N., Rousselin, X., & Gervais, P. (1988). Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. *Documents pour le Médecin du Travail*, 34, 111-114.
- [20] Hiemstra, T., & Van Riemsdijk, W. H. (1996). A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution (CD) model. *Journal of colloid and interface science*, 179(2), 488-508.
- [21] Nozet, H., & Majault, J. (1976). *Textiles chimiques: fibres modernes*. Eyrolles.
- [22] Capon, M., Courilleau-Haverlant, V., & Valette, C. (1993). *Chimie des couleurs et des odeurs. Cultures et techniques*.
- [23] Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A., & Weber, J. V. (2000). Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science*, 167(1-2), 51-58.
- [24] Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., & Herrmann, J. M. (2003). 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. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 27-36.
- [25] Suhas, p.j.m; carrot, m.m.l; carrott, r. Lignine frome natural adsorbent to activâtes carbone. *Bio. Technal.* 98, 2007, p.2301-2312

Chapitre III

L'adsorption

III.1 Introduction

Une des procédés très fréquemment adoptés pour la purification des eaux usées qui contiennent des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété des solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants.

III.2 Définition

L'adsorption est le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse s'appelle la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption [1].

On peut dire que le phénomène d'adsorption par un solide comme étant le phénomène de fixation des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le support solide est appelé adsorbant et le composé liquide ou bien gazeux qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- 1 - La quantité adsorbée à l'équilibre, modélisée par les isothermes d'adsorption.
- 2 - La vitesse d'adsorption montrée par des études cinétiques.
- 3 - Les valeurs énergétiques obtenues par l'étude thermodynamique.

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des techniques de traitement et de purification des gaz et des liquides. Les applications industrielles utilisent en général l'adsorption physique car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. Et en plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et régénérer l'adsorbant.

III.3. Caractéristique d'adsorption**III.3.1. L'adsorption physique**

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de l'adsorbat se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules de la phase liquide. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le liquide sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible [2].

III.3.2. L'adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des liaisons chimiques entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface du solide. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [3].

III.3.3. Critères de distinction entre la physisorption et la chimisorption

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certain cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

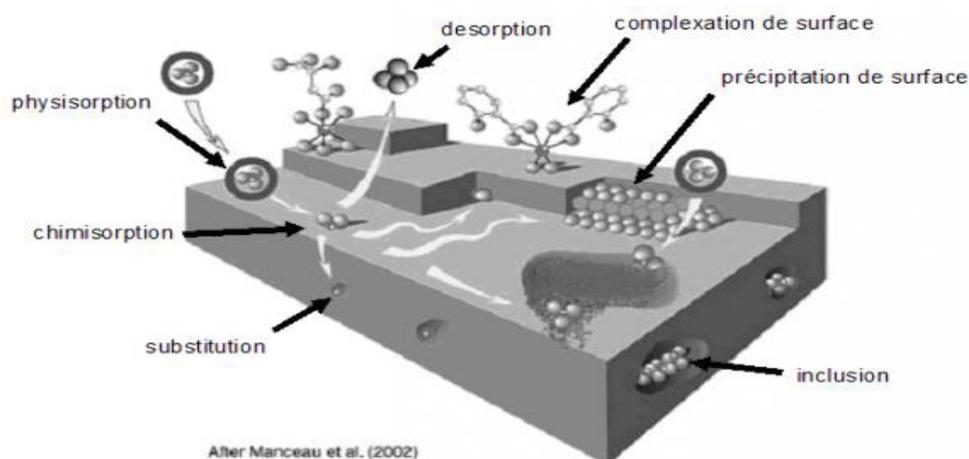


Figure III.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [4].

Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5]

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.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de grains).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

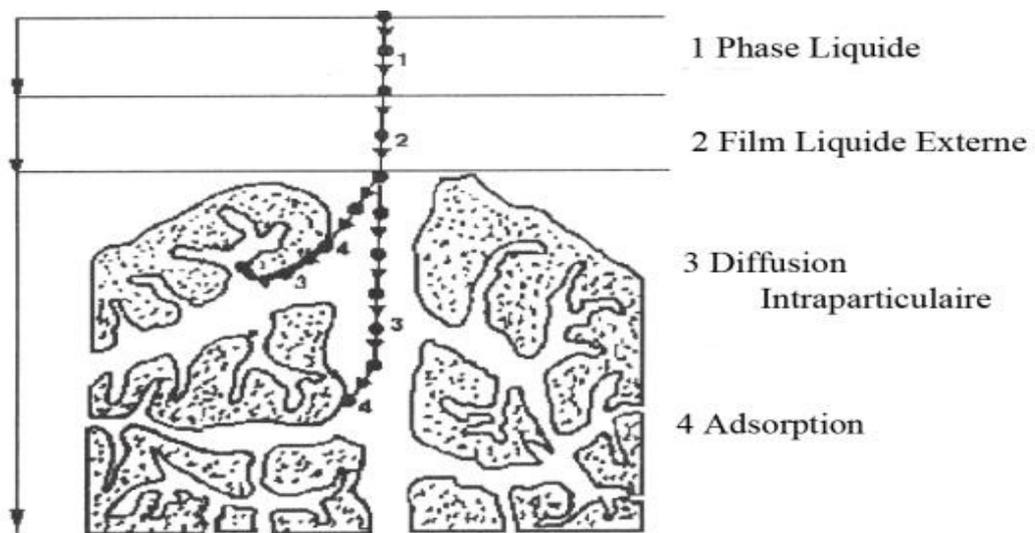


Figure III.2 Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [6].

III.5. Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide

Les modèles d'adsorption proviennent de Gilles et coll.(1960)[7]. Il sont classés les isothermes en phase Liquide/solide.

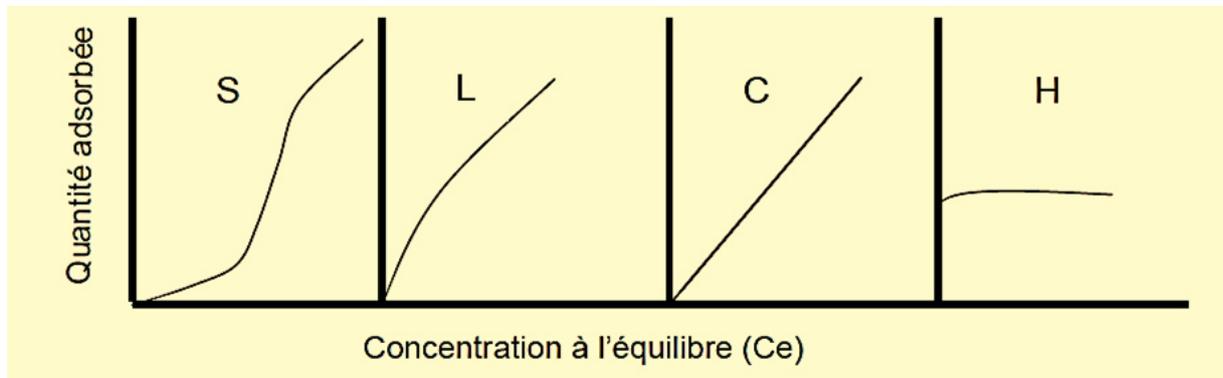


Figure III. 3 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [9].

III.5.1 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 [10].

III.5.2 Isotherme de type L (Langmuir)

Il indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. 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 [11].

III.5.3 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.5.4 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 [12].

III.6. 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 :

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

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

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

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 forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide.

Selon la valeur de $1/n$, différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant, ainsi on distingue :

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

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [13, 14].

III.7.Facteurs influençant sur l'adsorption

III.7.1. Concentration

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

III.7.2.Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption. Il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

III.7.3.Nature d'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange de l'adsorbant en l'introduisant dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière à une affinité avec l'eau et alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [15].

III.7.4.La nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbant et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

III.8 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.

III.8.1 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:

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

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

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

k1: 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 [16].

III.8.2 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 [16] :

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

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:

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

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 [17].

III.9 Conclusion

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers polluants. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du matériau adsorbant, L'objectif est de développer des matériaux avec des surfaces spécifiques plus grandes.

Références

- [1] Pelekani, C., & Snoeyink, V. L. (2000). Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38(10), 1423-1436.
- [2] Lautrette, S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et N-glycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides (Doctoral dissertation, Limoges).
- [3] Shirakura, A., Nakaya, M., Koga, Y., Kodama, H., Hasebe, T., & Suzuki, T. (2006). Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications. *Thin Solid Films*, 494(1-2), 84-91.
- [4] Manceau, A., Marcus, M. A., & Tamura, N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Géochimistry*, 49(1), 341-428.
- [5] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009
- [6] 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.
- [7] Mana, M., Ouali, M. S., & De Menorval, L. C. (2007). Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *Journal of colloid and interface science*, 307(1), 9-16.
- [8] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). International union of pure and applied chemistry, IUPAC. *Pure Appl. Chem*, 57, 603.
- [9] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [10] Bouvet, M. (2005). Transfert dans les sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).

- [11] Lenoble, V. (2003). Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants (Doctoral dissertation).
- [12] Chen, H., Zhao, J., & Dai, G. (2011). Silkworm exuviae—A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Hazardous materials*, 186(2-3), 1320-1327.
- [13] 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.
- [14] Masschelein, W. J. (1996). Processus unitaires du traitement de l'eau potable (No. BOOK) . Cebedoc.
- [15] Kavitha, D., & Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource technology*, 98(1), 14-21.
- [16] Özcan, A., & Özcan, A. S. (2005). Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 252-259.
- [17] Jnr, M. H., & Spiff, A. I. (2005). Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chim. Slov*, 52, 174-181.

Parties II

Etude expérimental

Chapitre IV

Matériels et Méthodes de caractérisation

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des produits chimiques, les techniques expérimentales, les techniques d'analyses utilisées pour la synthèse et la caractérisation de nos produits

Nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivies pour la purification, la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans notre travail et pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des colorants sur nos matériaux, nous avons jugé utile de leur caractériser, puis nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux: l'IRTF, DRX et FRX.

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des colorants sur les matériaux argileux.

IV.2. Réactifs et produits utilisés

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Récapitulatif des réactifs utilisés

<i>Réactifs</i>	<i>Formules brute</i>	<i>Fournisseurs</i>
<i>Vert de malachite</i>	$C_{23}H_{25}ClN_2$	Biochem
<i>Hydroxyde de sodium</i>	NaOH	Reidel-de haen Reidel-de haenAG.D- 3016 Seelze 1
<i>Acide chlorhydrique</i>	HCl	Reidel-dehaen Reidel-de haenAG.D- 3016 Seelze107104
<i>Nitrate de Chrome nonahydraté</i>	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Norma pur Prolabo
<i>Chlorure de sodium</i>	NaCl	Verduget.bv.hollandp.o

IV.3. 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 μ 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 $AgNO_3$.

b) 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 avons préparé une solution pontant à base de Cr (III) en titrant une solution de nitrate de chrome $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, (Normapur Prolabo) par une solution basique NaOH (p.a.- Fluka) selon les conditions présentées dans le Tableau IV.2 ci-dessous.

Tableau IV.2 : Caractéristiques des solutions pontantes (PCBC) préparées

Solutions pontantes	PCBC
Symbole	$Cr_x(OH)_y$
Rapport molaire	$OH/Cr = 2$
Temps de vieillissement (heures ou jours)	10 j

Pour éviter la sur-alcalinité locale de solution qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 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 "PCBC" préparée est mise dans un flacon sombre à l'obscurité [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 pontant (PCBC) 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-Cr) 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.

IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux

IV.4.1 Spectrométrie de Fluorescence X (Analyse chimique)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon qui permet de qualifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon, est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, pierres,...).

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une

configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement Secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

IV.4.2 spectroscopie infrarouge

La spectroscopie moyenne infrarouge (IR) a été longtemps utilisée uniquement pour l'élucidation de structure des molécules. Depuis près de vingt ans grâce à l'avènement des spectrophotomètres à interféromètre de Michelson et à transformée de Fourier (TF) l'utilisation de la spectroscopie IR s'est généralisée aussi en analyse quantitative.

Le dosage des constituants du lait tel qu'il s'est développé dans les laboratoires de contrôle laitier est un exemple révélateur des capacités de la technique dans l'analyse rapide et le contrôle de qualité systématique des produits agroalimentaires.

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

IV.4.2.1 Appareillage

Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type « NICOLET 560 », sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (2/100 en poids).

IV.4.2.2 Technique de préparation

98 mg de KBr et 2 mg de nos matériaux sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une fine poudre. Celle-ci sera répartie uniformément dans un moule, puis pressé sous vide et à environ 1 mbar afin d'éliminer les bulles d'air. Sous cette pression, le KBr devient visqueux et dissout les particules de l'échantillon. Pour la mesure la pastille de KBr sera attachée à un système de fixation puis mise dans le faisceau lumineux. Le spectre est

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

IV.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet, sur l'espace interfeuillet et les impuretés associées à l'argile (Brindley et al., 1980 ; Caillère et al., 1982). Dans cette étude, les analyses par D.R.X ont été effectuées sur poudres et agrégats orientés à $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA) λ du cuivre (α) à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, (raie K au laboratoire (IRNAS) de Rayons X de l'université de Séville (figure II-9). Les minéraux argileux ont des comportements physiques et des propriétés structurales qui varient avec la nature du cation occupant l'interfeuillet (Bergaya et al., 2006 ; Bergaya et al., 2013, Meunier, 2013), à cet effet, l'échantillon argileux a subi un certain nombre de traitement par l'insertion de divers cations dans l'espace lamellaire de notre échantillon argileux afin de déterminer la nature de (ou des argiles) qui constitue la phase argileuse de l'argile de gisement.



Figure IV.1 : Diffractomètre des rayons X utilisé dans cette étude.

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

Divers paramètres expérimentaux sont déterminés et optimisés: le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution, les concentrations initiales en adsorbat et la température du milieu. Cette étude consiste à mettre en batch, sous agitation de 250 tour/min pendant un temps de contact déterminé et régulier (0-120 mn), en faisant varier des masses d'adsorbants (AB, AS et AP) (10-200 mg), un volume déterminé de 10 ml en solution de concentration connue à différents points du pH (2-9) et températures différentes (3, 12, 45 et 65 °C). Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 3 min à 6000 tr/min. La concentration du colorant après l'adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

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

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

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

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

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

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

V : le volume de la solution (L);

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

IV.6. Procédure de dosage

IV.6.1. Détermination de λ_{max}

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, il est nécessaire de déterminer (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de 3.10^{-5} mol/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 0.13g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant.

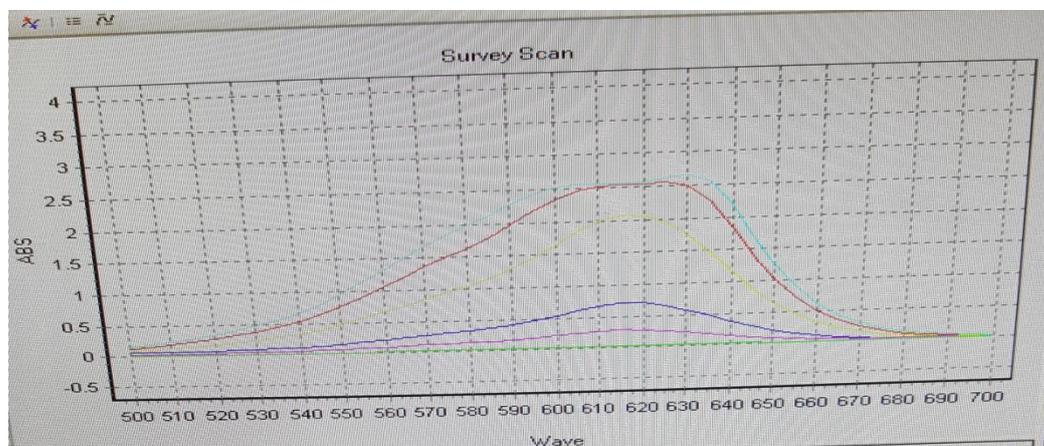


Figure IV.2: Détermination de λ_{max} de la verte malachite

IV.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

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

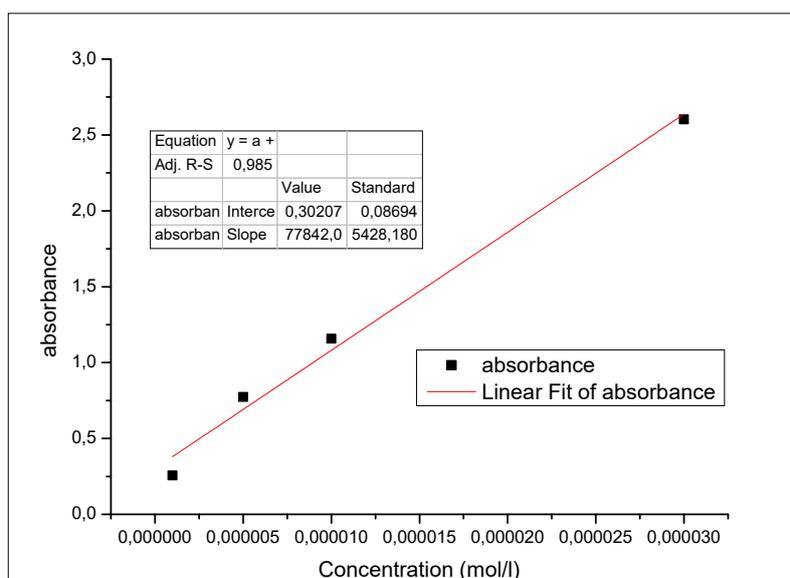


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage de vert malachite.

IV.7. Caractérisation des argiles brutes, sodées et pontées

IV.7.1 Analyse chimique par Fluorescence X :

Le tableau IV.3 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 matériaux 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 IV.3 .Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée

Composés	% dans l'argile brute	% dans l'argile sodée
Na ₂ O	0,50	4,84
MgO	3,53	2,91
Al ₂ O ₃	18,10	16,62
SiO ₂	61,0	65,66
P ₂ O ₅	0,014	0,09
SO ₃	0.319	0,7
K ₂ O	1,60	1,62
CaO	2,15	0,6
MnO	0,04	0,05
Fe ₂ O ₃	2,80	2,53
PAF*	10,16	4,43
SiO₂/Al₂O₃	3. 37	3.95

*PAF: Perte au feu

IV.7.2.Examen par Diffraction par rayon X

Les diffractomètres des argiles brute (Mont-B), sodée (Mont-Na⁺), pontées (Mont-Cr) sont illustrées dans les figures (IV.3, IV.4 et IV.5).

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 diminution de la distance basale pour l'argile purifiée et sodée d₀₀₁ de 14,57 à 12,45 Å. Cette diminution 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 [2]. Les résultats montre à la fois des élargissements interfoliaires avec une augmentation considérable de la distance basale pour la montmorillonite modifiée au chrome (de 12,45 à 22,80 Å).

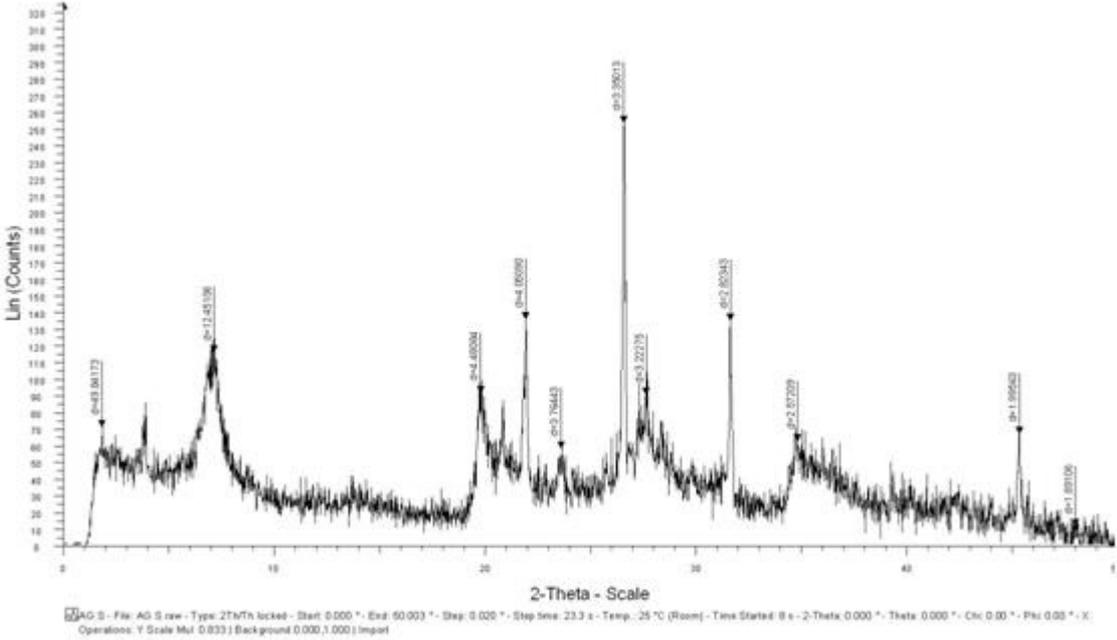


Figure IV.4: Diffractogramme de l'argile brute Mont-B

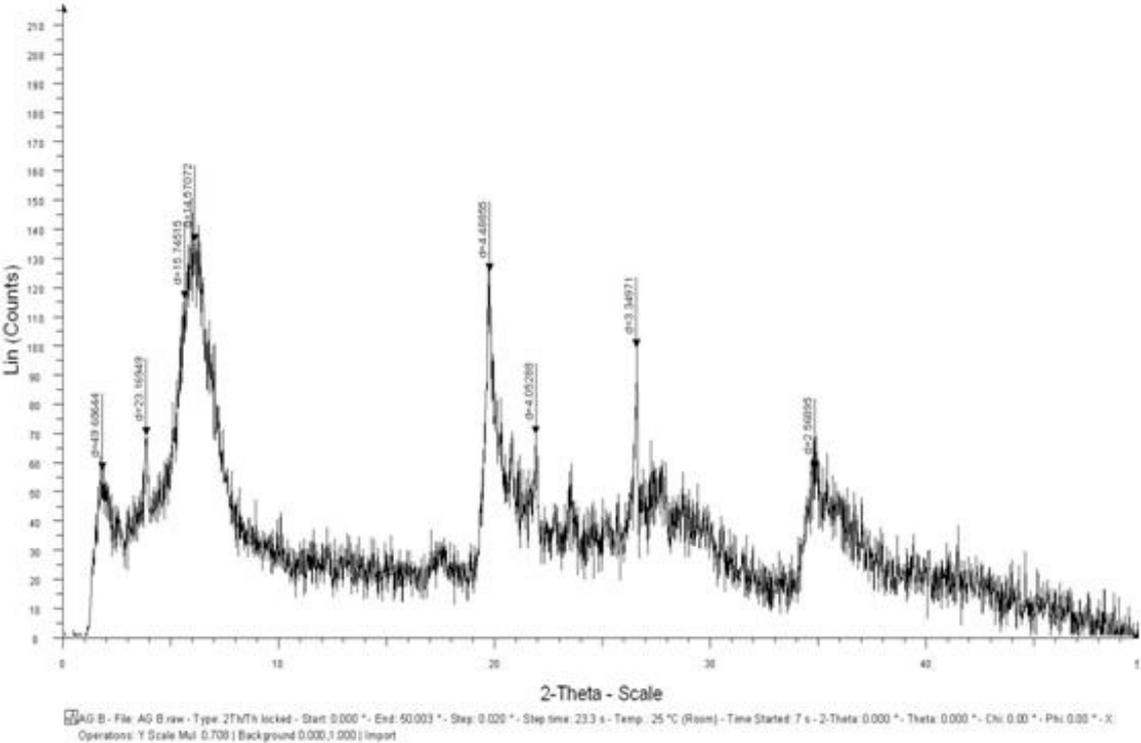


Figure IV.5: Diffractogramme de l'argile sodée Mont-Na

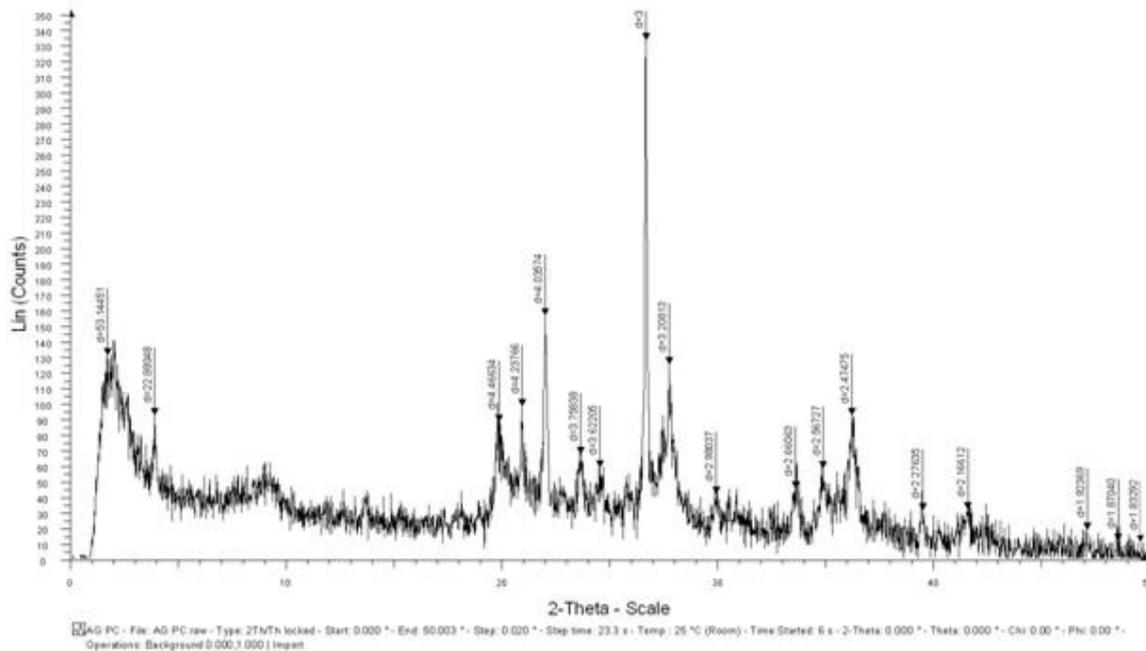


Figure IV.6: Diffractogramme de l'argile pontée Mont-Cr

IV.7.3. Examen par la spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'absorption IR des argiles brute, sodée et pontée au Cr sont illustrés dans les figures 4 et 5. Les principales bandes caractéristiques sont [3,4]:

IV.7.3.1 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 3200-3750 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 1600-1700 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

IV.7.3.2. Liaison Si-O :

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

-La bande intense située entre 900-1200 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.

IV.7.3.3. 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 Cr (Figure 5), il apparaît une diminution Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle 3200-3750 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-Cr).

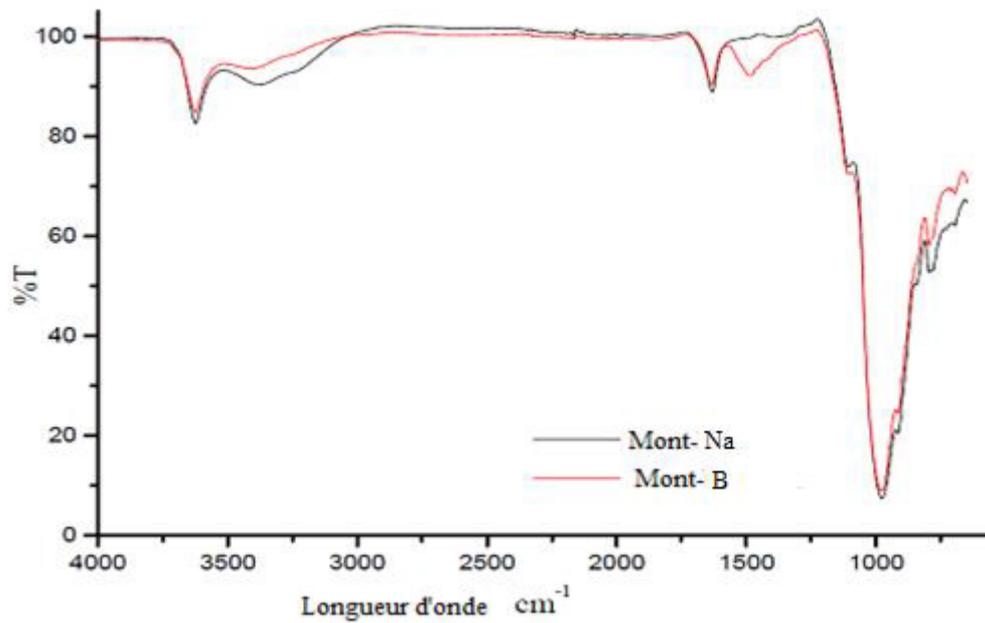


Figure IV.7: Spectres IR de l'argile brute Mont-B et l'argile sodée Mont-Na

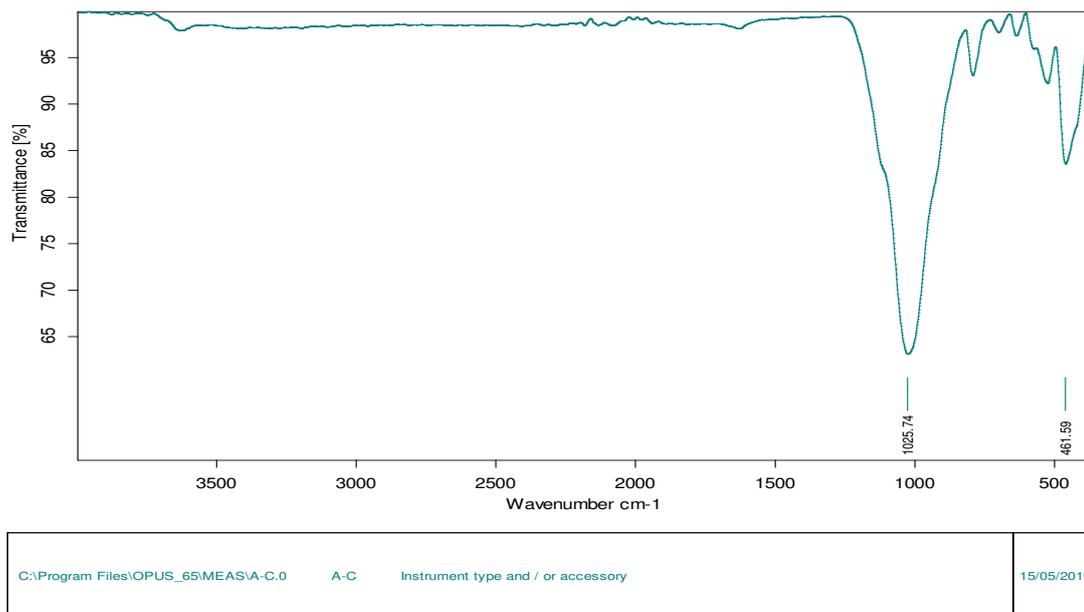


Figure IV.8: Spectre IR de l'argile pontée au chrome Mont-Cr

IV.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons consacré un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisées dans le présent travail ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Référence

[1] Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation (Doctoral dissertation, Limoges)

[2] zehhaf, 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).

[3] Ramdani. A, reduction de la salinite des eaux saumates sahariennes par retention d'ions fluorures sur des materiaux naturels actives : comparaison avec les procedes membranaires, these de doctorat, universite de sidi bel abbes, (2012).

[4] Hayat Herbache, AminaRamdani, AsmaaMaghni, ZoubidaTaleb, SafiaTaleb, Emilia Morallon&Rachid Brahmi Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, Desalination and Water Treatment Volume 57, 2016 - Issue 43

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus au cours de notre étude. En effet, comme mentionné auparavant le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude d'adsorption du vert de malachite comme polluant organique, sur les argiles (Montmorillonite) comme matériau adsorbant naturel, à l'état brute ou après purification et pontage (Mont-B, Mont-Na⁺, Mont-Cr) respectivement. Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé. La détermination de la nature des isothermes d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption finie par une étude thermodynamique.

V.2 Adsorption du Vert Malachite sur les différents matériaux

Pour retenir le colorant vert de malachite par adsorption sur l'argile, nous avons suivi l'étude expérimentale suivante. Certains paramètres physico-chimiques de l'adsorption ont été étudiés et optimisés tels que :

- Le temps de contact;
- la masse des adsorbants (Mont-B, Mont-Na, Mont-Cr);
- la concentration initiale en vert malachite;
- la température ;
- le pH

En modifiant un paramètre à la fois, en maintenant les autres constants ;

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

V.2.1 Effet de temps d'agitation

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été réalisée afin de déterminer les quantités de vert de malachite adsorbées par les argiles (**Mont-B, Mont-Na, Mont-Cr**) pour atteindre d'équilibre d'adsorption.

Les cinétique des réactions sont suivies à (22C°) pour un temps variable de 0 min à 120 min et une masse constante d'adsorbant (m=0.05g) en solution de concentration initiale

$C=27.81\text{mg/L}$ du colorant. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.1.

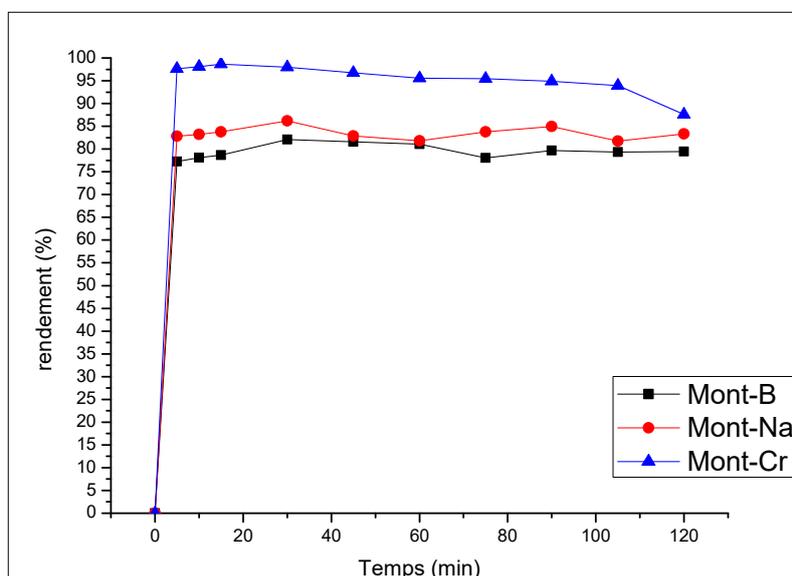


Figure V.1 : Adsorption de vert malachite par la bentonite (Mont-B, Mont-Na, Mont-Cr,) et $\lambda T= 22^{\circ}\text{C}$, $C_0=27.81\text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}_i= 4.68$

L'analyse des courbes montre que le taux d'adsorption du colorant par les trois types d'argile augmente rapidement avec le temps d'agitation dès les premières minutes puis se stabilise afin d'atteindre l'équilibre. La cinétique d'adsorption rapide enregistrée dans les premières minutes s'explique par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption [1]. Les courbes montrent en outre que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 82.09%, 86.2 et 98.20% et avec une capacité d'adsorption de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,51 mg/g pour Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr respectivement.

Le temps de contact optimal pour l'adsorption est de 30 min pour l'argile sodée et brute (Mont- Na^+ et Mont-B) et de 15 min pour l'argile pontée (Mont-Cr).

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

V.2.2 Effet de masse d'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur le processus d'adsorption du colorant. Nous avons réalisé une série d'expériences pour lesquelles différentes masses adsorbants sont choisies : 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,06, 0,07, 0,09 et 0,1 g (Fig V.2). Chaque masse est mise en contact avec une solution à concentration fixe du colorant pour un temps de contact d'une demi-heure pour Mont-B et Mont-Na et de 15 minutes pour Mont-Cr.

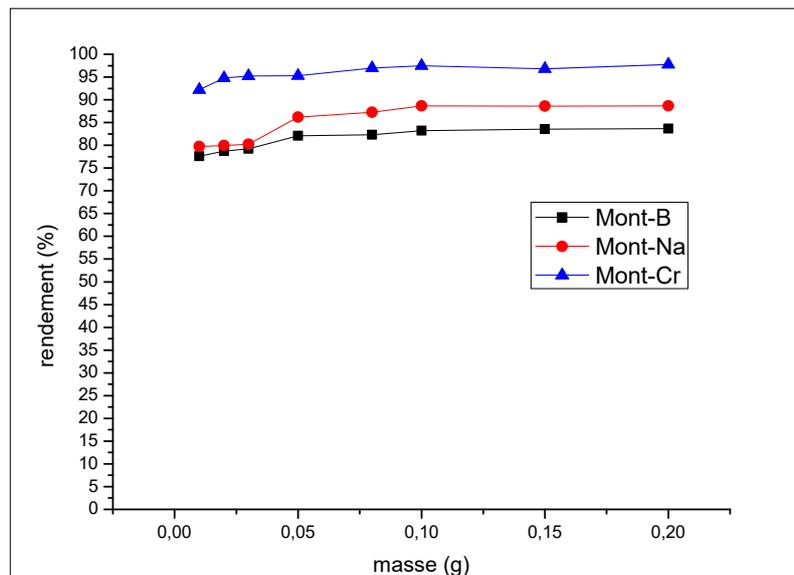


Figure V.2: L'adsorption du Vert Malachite par différents de masses de Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr à $T=22^{\circ}\text{C}$, $C_0=27.81\text{ mg/l}$, $V=10\text{ ml}$, $\text{pH}_i=4.68$

D'après la figure V.2, nous constatons une augmentation du rendement d'élimination du colorant VM en fonction de différentes masses de trois matériaux puis il se stabilise pour des masses supérieures à 0.1 g. L'argile pontée (Mont-Cr) a un bon rendement de rétention comparant avec à l'argile brute et sodée (Mont-B et Mont-Na).

V.2.3 Effet de concentration

Pour évaluer l'effet de la concentration du colorant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorant (10^{-6} , 10^{-5} , 3×10^{-5} , 10^{-4} mol /L) sont mis en contact avec une masse de 0,05g d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution à une température de 22°C .

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure V.3. Les courbes permettent de déduire

que la vitesse d'adsorption croît avec la concentration en adsorbat C_i . L'équilibre d'adsorption est rapidement atteint pour les faibles concentrations. Pour les faibles concentrations les réactions sont presque totales et pour des concentrations supérieures, l'équilibre n'est pas totalement atteint. Les taux adsorbés en VM sont très élevés avec l'argile pontée (Mont-Cr) qu'avec l'argile sodée et brute (Mont-Na et Mont-B).

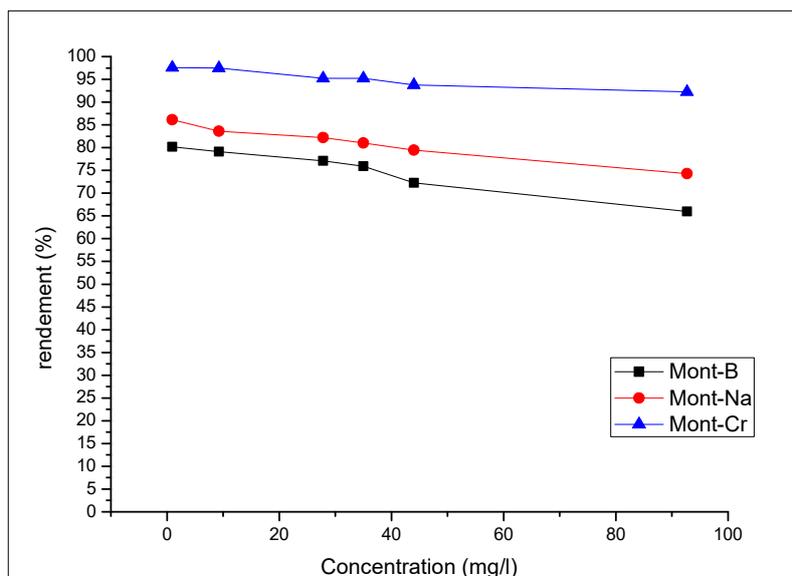


Figure V.3: Effet de la concentration (bentonite brute, pontée et sodée) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$, $p\text{Hi}=4.68$

Les argiles modifiées (pontées) s'avèrent plus efficace pour la décoloration des eaux usées des rejets textiles à faible concentration du polluant (colorant VM).

V.2.4 Effet de température

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant vert de malachite sur l'argile a été réalisée par la mise en contact de 10 ml de solution du colorant avec une masse d'adsorbant de 0,05 g à différentes températures (03, 12, 22, 45 et 65 °C).

Les remarques suivantes s'imposent que le rendement de VM sur les deux matériaux (Mont-Na, Mont-B) augmente quand la température augmente. On peut conclure que l'adsorption du colorant est endothermique. L'effet observé est plus marqué avec l'argile pontée au chrome qu'avec l'argile brute et sodée.

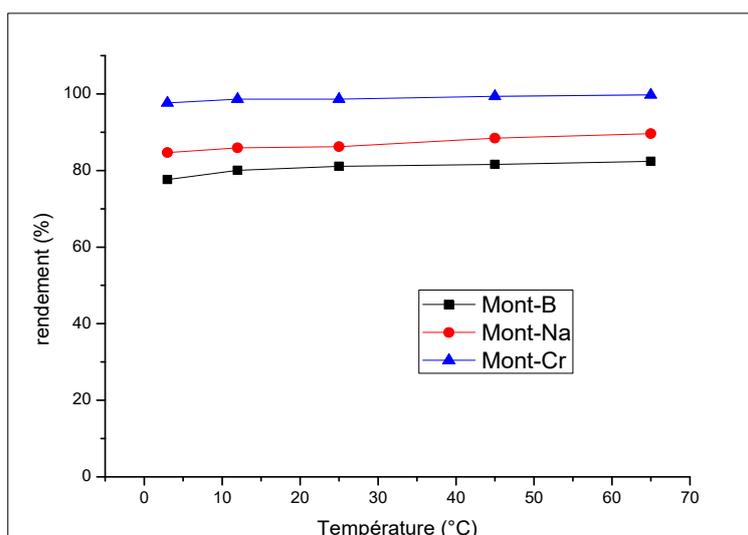


Figure V.4 : Effet de la température sur l'évolution du rendement d'élimination

$C_0=27.81 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$ $\text{pHi}=4.68$

V.2.5 Effet du pH de la solution

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. La valeur du pH est aussi un des facteurs qui influencent le taux de l'adsorption, donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [1]. Pour cela, nous avons étudié l'élimination du colorant en fonction du pH du milieu de 2 à 9 (la figure V.5), en ajoutant du HCl (0,1 M) ou du NaOH (0,1 M) afin de s'adapter à la valeur souhaitée.

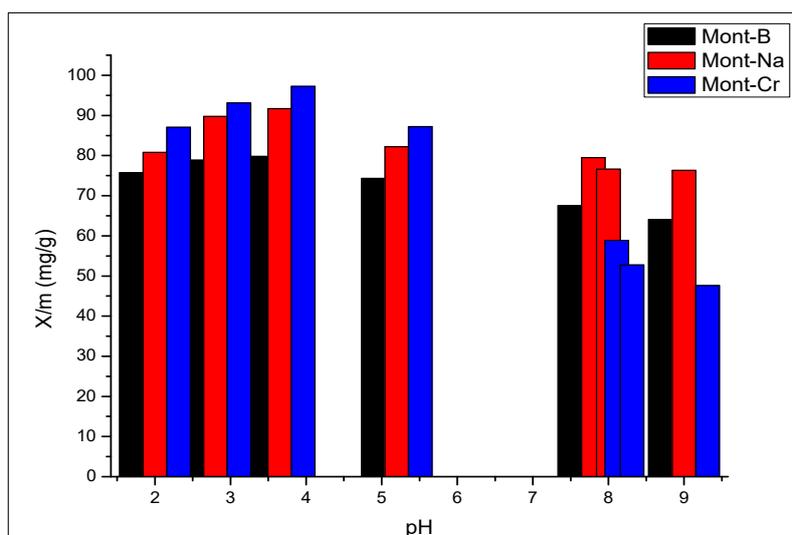


Figure V.5: Effet de pH (bentonite brute et ponté) sur l'évolution du rendement

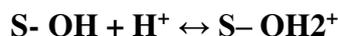
D'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.05\text{g}$, $T=22^\circ\text{C}$

Les figures précitées permettent de faire les constatations suivantes:

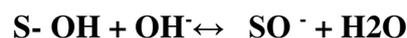
- L'influence du pH est plus marquante pour l'argile pontée (Mont-Cr).
- La quantité adsorbée est plus importante dans un milieu acide.
- Le maximum d'adsorption est atteint à pH 4 pour les trois adsorbants.
- Nous remarquons en outre que l'adsorption est particulièrement défavorisée à pH basique.

Il est connu dans la littérature que les minéraux adsorbants se caractérisent par les propriétés des charges à leurs surfaces grâce de leur groupements fonctionnels Si-OH et Al-OH, en bordure de leurs surfaces. Il s'agit donc d'une charge de surface variable selon le pH du milieu, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou site à l'adsorption de surfactants, de signe + ou [2,3].

A faible PH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe, l'espèce de type $[S(OH)_2]^+$ est prédominante, les anions en solution seront donc plus attirés vers cette surface.



A PH élevé, une capacité d'échange cationique se développe : les OH^- se lient davantage et une charge négative se développe, ce seront plutôt les espèces de type SO^- qui domineront la surface et les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface.



- Il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les proportions de $S-OH_2^+$ et $S-O^-$ sont équivalentes : c'est le point de charge nulle (noté PCN), qui a pour valeur $pH_{PCN} = 1/2 (pKa_1 + pKa_2)$.

V.2.6 Etude thermodynamique

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG°_{ads} , enthalpie ΔH°_{ads} et l'entropie ΔS°_{ads} nous utilisons les équations suivants [4] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kc \quad (V.1)$$

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

$$\ln Kc = \Delta S^\circ / R - \Delta H^\circ / RT \quad (V.3)$$

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

Les paramètres thermodynamiques: ΔH° et ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu (Fig V.6).

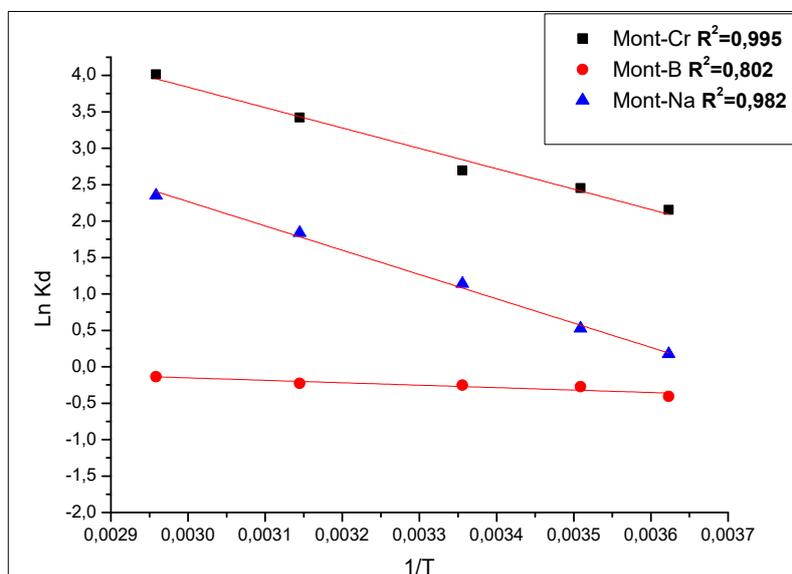


Figure V.6: $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles (Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr).

Nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation (voir la figure V.6). Les valeurs calculées de ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} et ΔG°_{ads} sont résumées dans le Tableau V.1

Tableau V.1: Paramètres thermodynamiques

T	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)				
			276K	285K	298K	318K	338K
Mont-B	-2.783	0.007	-0,851	-0.788	-0.697	-0.557	-0.102
Mont-Na ⁺	-29.339	0.107	-0.193	-1.156	-2.547	-4.687	-11.642
Mont-Cr	-23.255	0.101	-4.621	-5.530	-6.843	-8.863	-15.428

En se basant sur les résultats du tableau ci-dessus, les valeurs négatives de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du colorant par les trois types d'argile (Mont-b, Mont-Na et Mont-Cr) suit un processus endothermique, Les valeurs de ΔS° sont positives et proche de Zéro indique une augmentation du désordre (Mont-B<Mont-Cr<Mont-Na⁺). Aussi, les valeurs de l'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus de l'adsorption est spontané et favorable.

V.2.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre [5].

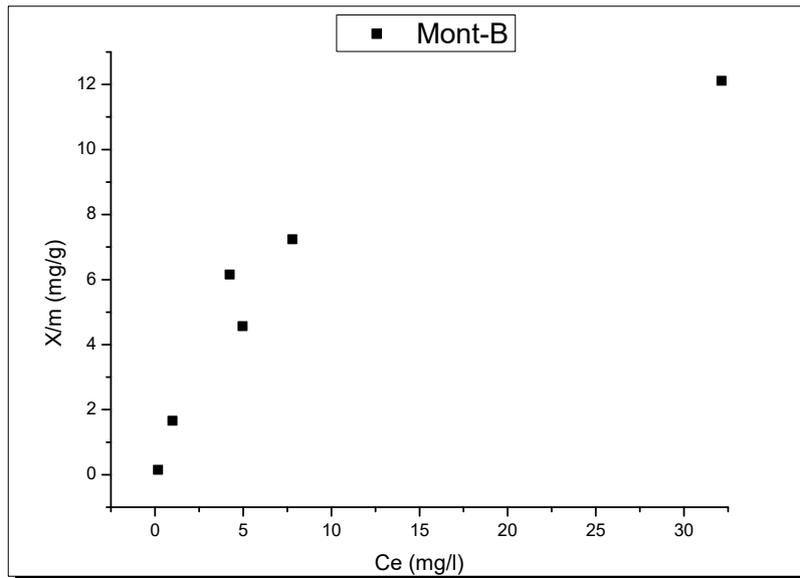


Figure V.7: Isotherme d'adsorption de Mont-B, $m=0.05$, $V=10$ ml $T = 22^\circ\text{C}$.

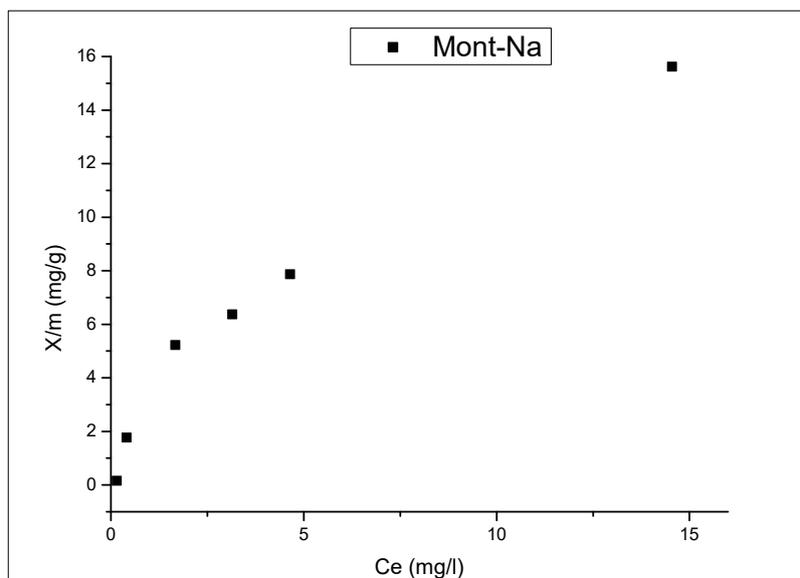


Figure V.8 : Isotherme d'adsorption de Mont- Na^+ , $m = 0.05$ g, $V=10$ mL, $T = 22^\circ\text{C}$.

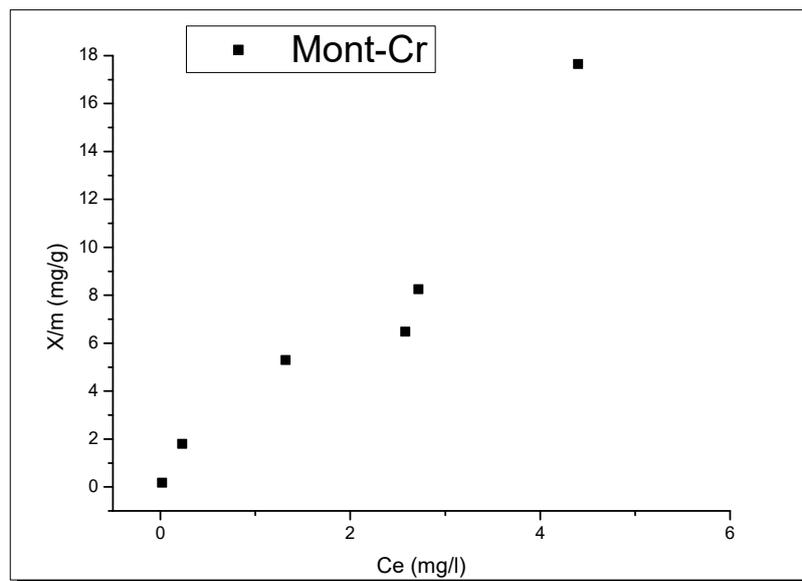


Figure V.9: Isotherme d'adsorption de Mont-Cr, $m=0.05$, $V=10$ mL $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Les courbes présentent l'isotherme L indiquant la saturation des sites de la surface et donc la formation d'une monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas d'adsorption du colorant sur une montmorillonite [6].

- ◆ L'argile brute a un pouvoir d'adsorption limité à 12 mg/g
- ◆ L'argile sodée a un pouvoir d'adsorption élevé de l'ordre de 16 mg/g.
- ◆ L'argile pontée au Cr a un pouvoir d'adsorption plus élevé de l'ordre de 18 mg/g

V.2.7.1 Modèle de Langmuir

D'après la figure V.10 nous déduisons que le modèle est adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées.

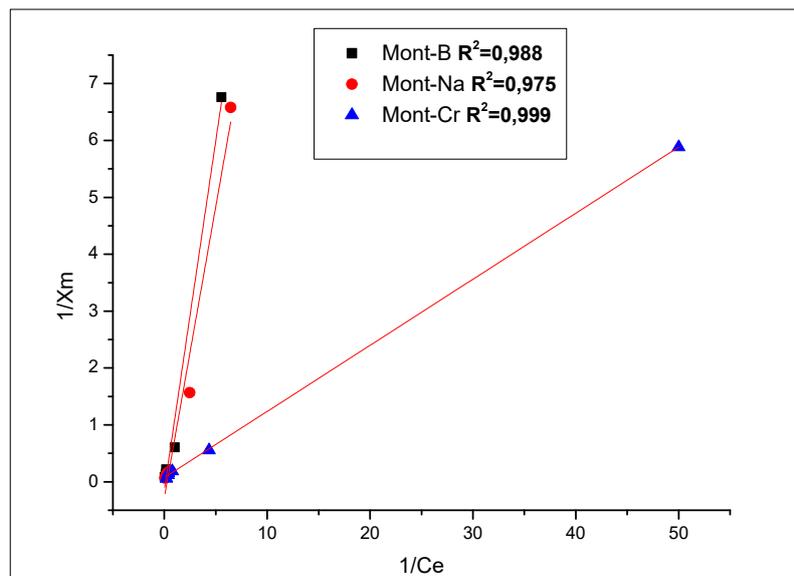


Figure V.10 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr.

V.2.7.2 Modèle de Freundlich

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

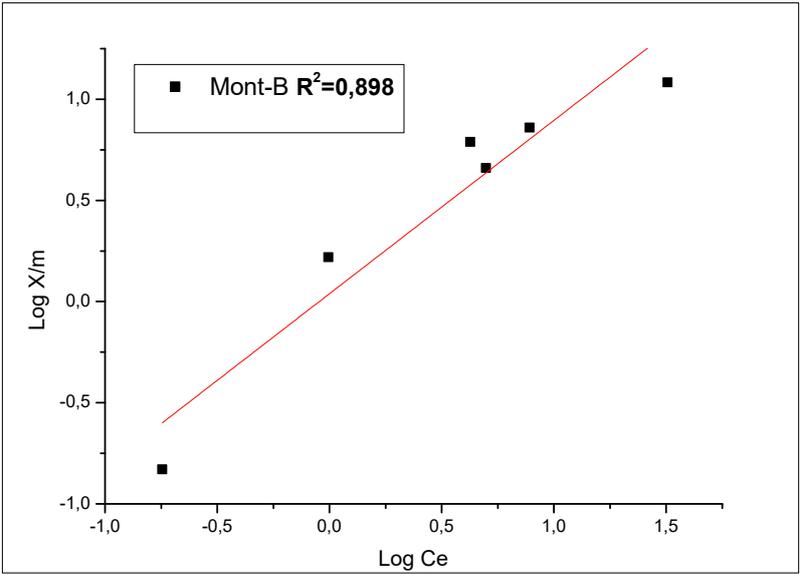


Figure V.11: Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l’adsorption du VM sur l’argile brute.

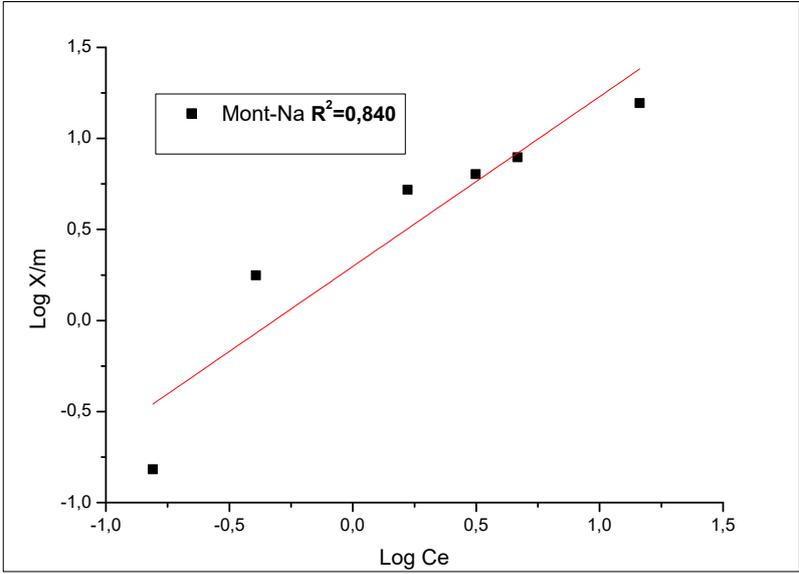


Figure V.12 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l’adsorption du VM sur l’argile sodée.

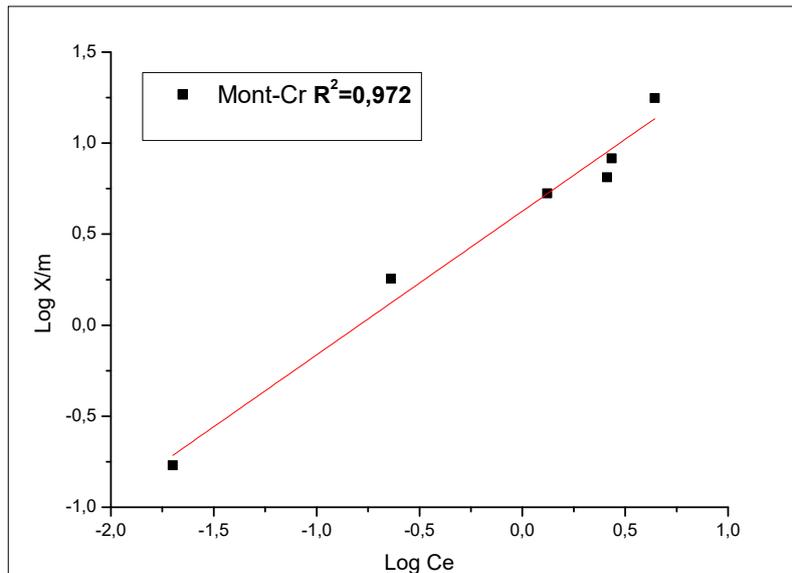


Figure V.13 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption de colorant sur les adsorbants (Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr). 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 que Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr présentent une grande affinité vis-à-vis du colorant VM.

Tableau V.2: 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	-7.352	-9.013	0.998	1.167	1.093	0.898
Mont-Na	-3.612	-3.639	0.975	1.071	1.980	0.840
Mont-Fe	13.464	1.563	0.999	1.266	4.229	0.972

V.2.8 L'étude cinétique de l'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées à l'aide de deux modèles, dont les modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre décrits ci-dessous.

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

V.2.8.1 Equation du premier pseudo ordre

Pour décrire des réactions d'adsorption. L'équation du premier pseudo ordre a été utilisée, en utilisant l'équation de Lagergren[7] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (V.5)$$

q_t : La quantité d'adsorption à l'instant (t).

q_e : La quantité d'adsorption à l'équilibre.

K_2 : La constante de vitesse

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation (V.5) 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 :

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

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

L'application de l'équation du premier ordre à l'adsorption des molécules de VM sur les matériaux adsorbants Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr est représentée sur les figures V.14, V.15 et V.16.

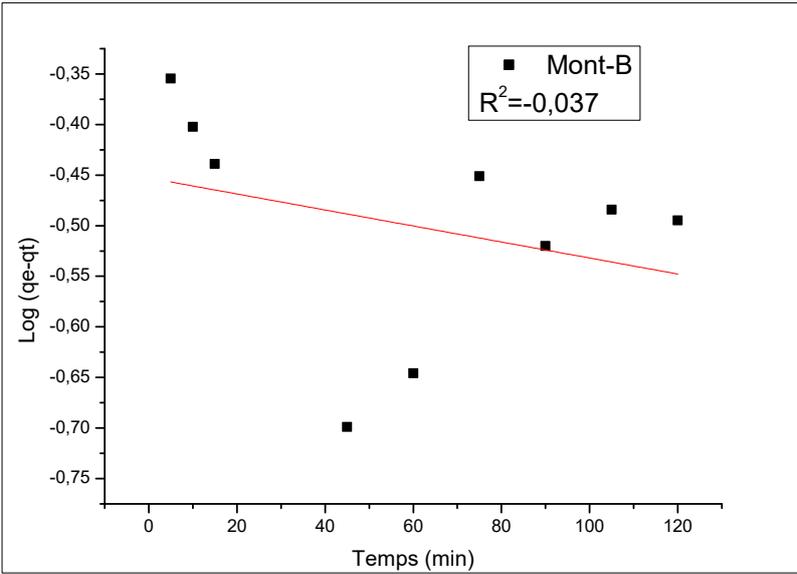


Figure V.14: La cinétique du pseudo ordre 1 de Mont-B du VM

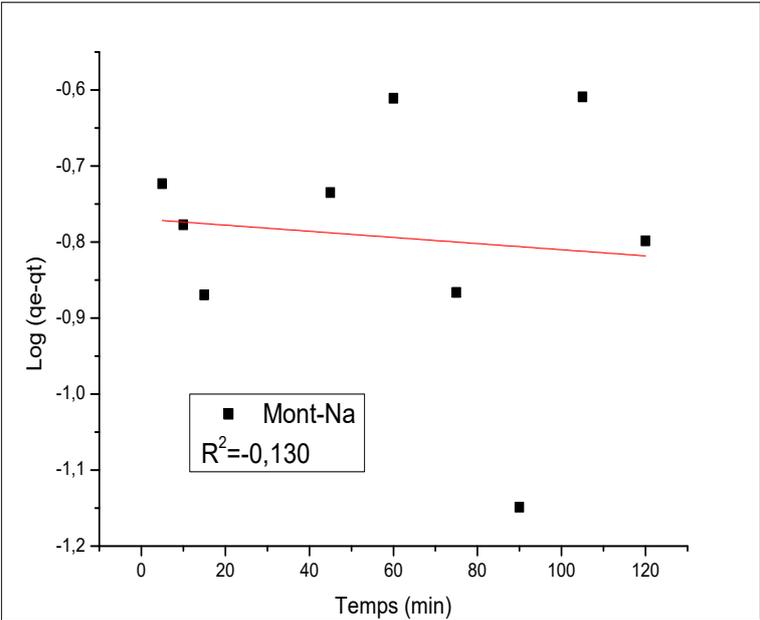


Figure V.15: La cinétique du pseudo ordre 1 de Mont-Na⁺ du VM

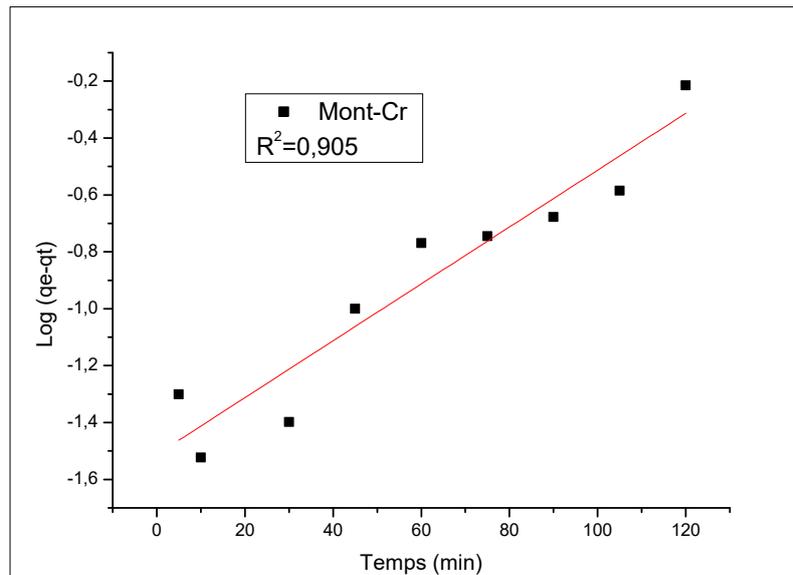


Figure V.16: La cinétique du pseudo ordre 1 de Mont-Cr du VM

V.2.8.2 Equation du second pseudo ordre

Si la vitesse d'adsorption est une réaction du second pseudo ordre, l'équation de HO et MEKAY est exprimée par la relation suivante [7] :

$$\frac{q dt}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (V.7)$$

qt : la quantité d'adsorption à l'instant (t).

qe : la quantité d'adsorption à l'équilibre.

K_2 : La constante de vitesse

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites

$$(t = 0, qt = 0) \text{ et } (t = t, q = qt)$$

La forme intégrée de l'équation (V.8) devient

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

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

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

Nos résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation de pseudo second -ordre (V.9). En traçant le graphe $t/q_t = f(t)$, la figure montre une variation linéaire pour l'adsorption du colorant VM sur les deux argiles Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr

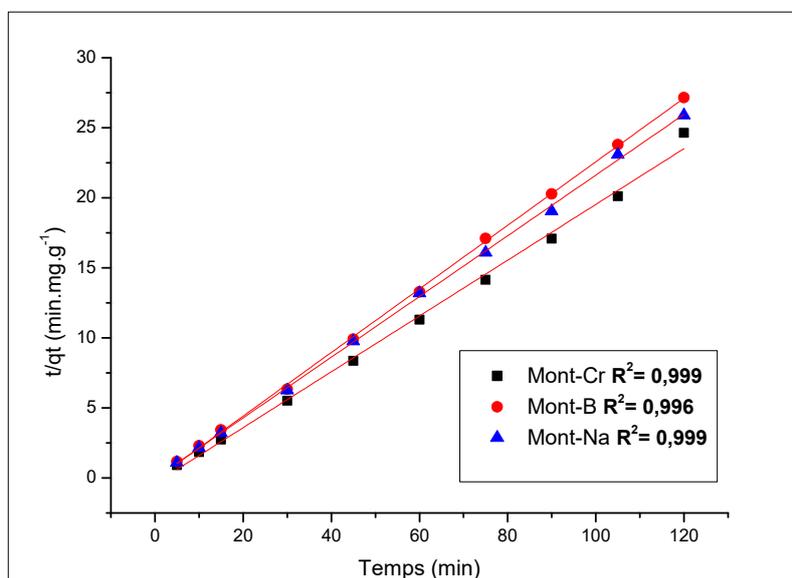


Figure V.17: La cinétique du pseudo ordre 2 de trois argileux (Mont-B, Mont- Na⁺, Mont-Cr) de VM.

Tableau V.3 : les paramètres des modèle pseudo deuxième ordre et premier ordre pour le VM.

	premier pseudo ordre			second pseudo ordre			$q_e(\text{exp})$
	$q_e(\text{mg/g})$	K_1	R^2	$q_e(\text{mg/g})$	K_2	R^2	
Mont-B	0.352	0.0018	-0.037	4.615	-499.22	0.996	4.74
Mont-Na	0.169	0.00093	-0.130	4.406	-163.60	0.999	4.79
Mont-Cr	0.030	0.0023	0.905	5.021	-65.022	0.999	5.48

La linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre (voir le tableau V.1), qui confirment que l'adsorption de VM sur les adsorbants (Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr) suit bien une cinétique du pseudo second ordre. Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second pseudo-ordre.

V.3 Conclusion

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination du composé organique (VM) en milieu aqueux, ainsi que l'effet de certains paramètres sur la rétention de VM par les argiles Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr, comme l'ont montré les résultats précédents.

Ces résultats montrent que ces matériaux, en particulier l'argile traitée au chrome, peuvent éliminer ce colorant en solution aqueuse.

Références

- [1] H. Chenini “étude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et hétérogène“ Thèse de doctorat en science en chimie université mentouri-Constantine, p 138
- [2] Pontie, M., Buisson, H., Diawara, C. K., & Essis-Tome, H. (2003). Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration—application to selective defluorination of brackish drinking water. *Desalination*, 157(1-3), 127-134.
- [3] Khadraoui, A. (2005, March). Gestion de la ressource en eau et des sols dans les oasis algériennes: la vallée de l’oued Rhir’. Conférence Euro-africaine (Eau et Territoires), Académie de l’Eau/UNESCO.
- [4] Çolak, F., Atar, N., & Olgun, A. (2009). Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 122-130.
- [5] 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
- [6] Ma, Y. L., Xu, Z. R., Guo, T., & You, P. (2004). Adsorption of methylene blue on Cu (II)-exchanged montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 283-288.
- [7] 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.

Conclusion générale

Conclusion générale

La contamination des eaux par certains produits chimiques d'origine industrielle textile (colorant) constitue actuellement un problème crucial et une principale source de pollution dans l'environnement.

Le but de ce travail, a pour centre d'intérêt principal dans la valorisation et l'utilisation de la montmorillonite locale qui est très abondante en Algérie. Nous avons étudié l'adsorption d'un polluant organique (colorant cationique, le Vert de Malachite) présent dans les eaux usées industrielles par trois matériaux argileux brute, sodée et pontée au chrome en milieu aqueux. Les résultats obtenus lors de cette étude confirment l'utilité des bentonites modifiées pour éliminer les matières organiques (colorante) peu solubles dans des solutions aqueuses.

L'analyse chimique des matériaux argileux (Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr) par la fluorescence x (FX), et minéralogique par la diffraction des rayons X (DRX) et La spectroscopie IR ont été étudiés et déterminés.

L'étude a porté sur l'impact des facteurs les plus importants : Temps de contact, masse d'adsorbant, pH, concentration initiale de colorant et température.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact (adsorbant-adsorbat).
- La quantité du colorant fixée sur l'adsorbant augmente en fonction de la masse de ce dernier.
- La vitesse d'adsorption du colorant est rapide pour les trois adsorbants (Mont-B, Mont-Na⁺ et Mont-Cr). La capacité de fixation du colorant VM sur l'argile pontée Mont-Cr est supérieure à celle de l'argile sodée Mont-Na⁺ et l'argile brute Mont-B.
- L'étude de l'influence du pH a donné comme résultat un pH optimal de 4 à température ambiante pour les trois adsorbants et l'adsorption augmente avec l'acidité.
- L'effet de la température a une influence positive sur l'adsorption du vert de malachite.
- La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption du colorant par l'argile et que l'isotherme d'adsorption est de type L.

- L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption de la molécule de VM sur les trois matériaux argileux suit bien une cinétique de second pseudo-ordre.
- l'étude thermodynamique de l'adsorption a révélé que le processus d'adsorption de vert VM sur les trois matériaux argileux est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et que la fixation du colorant sur l'adsorbant est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$).

En perspective, nous encourageons la mise en pratique de ces résultats en testant le traitement d'effluents industriels réels à l'aide d'argiles, notamment les argiles pontées pour l'élimination des colorants anioniques et d'autres polluants organiques ou bien inorganiques.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم قدرة امتزاز ثلاثة مواد طينية خام (Mont-B)، معالج بالصوديوم (Mont-Na)، معالج بالكروم (Mont-Cr) للصبغة الملكية الأخضر 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 امتزازاً سريعاً 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-Cr) بعد 15 دقائق. نسبة إزالة صبغة الملكية الأخضر من (Mont-Cr) 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. أخيراً، توضح دراسة الامتزاز الملكية الأخضر أن الصلصال المستخدم والمعالج منه بشكل خاص يمكن أن يكون بديلاً جيداً لإزالة هذه الصبغة في الأوساط المائية.

الكلمات المفتاحية :

ملون، طين معالج، الامتزاز، الماء المستعمل.

Résumé

Le but de cette présente étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un colorant, le Vert de malachite, sur trois différents adsorbants argileux brute, sodée et pontée (Mont-B, Mont-Na et Mont-Cr), et optimiser les divers paramètres influençant le processus d'adsorption : temps de contact solide –liquide, dose d'adsorbant, concentration initiale de colorant, pH de la solution et température. L'étude de l'adsorption présente des courbes cinétiques qui 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-Cr l'équilibre est atteint dès 15 min. La capacité de fixation de colorant sur Mont-Cr (98.64%) est supérieure à celle de Mont-Na (86.20%) et Mont-B (82.09%). L'acidité et la basicité du milieu affectent considérablement l'adsorption du colorant. Les résultats déduits du tracé des isothermes et de cinétique d'adsorption du colorant montre que la rétention est prévisible à partir de ces tracés en accord avec le modèle de Langmuir et le modèle pseudo-second ordre. Les expériences d'adsorption de vert de malachite montrent aussi que l'argile pontée préparé s'avère être un bon adsorbant afin d'éliminer des colorants des eaux usées des effluents textiles.

Mots-clés:

Colorant, argile intercalée, adsorption, eau usées.

Summary

The purpose of this study is to evaluate the adsorption capacity of a dye, Malachite Green, on three different crude, soda and bridged clay adsorbents (Mont-B, Mont-Na and Mont-Cr), and to optimize the various parameters influencing the adsorption process: solid-liquid contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, solution pH and temperature. The adsorption study presents kinetic curves that show relatively fast adsorption for both adsorbents (Mont-B, Mont-Na). 30 min contact time for Mont-B and Mont-Na⁺, while with Mont-Cr the balance is reached within 15 min. The dye fixing capacity on Mont-Cr (98.64%) is higher than that of Mont-Na (86.20%) and Mont-B (82.09%). The acidity and basicity of the medium considerably affect the adsorption of the dye. The results derived from the isothermal tracing and dye adsorption kinetics show that retention is predictable from these tracings in accordance with the Langmuir model and the pseudo-second order model. The malachite green adsorption experiments also show that the prepared bridged clay is a good adsorbent to remove dyes from wastewater from textile effluents.

Keywords:

Coloring agent, intercalated clay, adsorption, waste water.