

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de chimie

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

Élaboration d'un nanomatériau à base d'argile/CTAB

Caractérisation et Performances

Présenté par :

- M^{elle}: Mahammedi Maroua Fatma Zohra
- M^{elle} : Tabti Halima

Soutenu le : 22/06/2022

Devant le jury composé de :

Président

Mr. KAID M'hamed

Pr Université UMTS

Examinatrice

M^{me}. MILOUDI Safia

MCB Université UMTS

Rapporteur

M^{me}. RAMDANI Amina

Pr Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Qu'Allah soit loué, celui qui nous a appris ce que nous ne savions pas.

*Je dédie ce modeste travail, à la personne la plus chère au monde mon
père Mahammedi Mohammed qui ma permis de continuer mes études dans
les meilleurs conditions.*

A ma très chère mère.

*A mes frères ABDELHAK, ABDESSAMED, ABDERAHMEN et
ABDELHADI.*

A mes chères petites WISSAL, WISSEM.

A tous les familles MAHAMMEDI & MADANI

A mes amies

*AICHA, RADJAA, SOUAD, HALIMA, HADJER, NOUR EL
HOUDA, IMENE, ESMA, SORAYA, KARIMA, RIHEB.*

A mes enseignants.

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

Maroua fatma zohra

Dédicaces

*Qu'Allah soit loué, celui qui nous a appris ce que nous ne savions pas.
Je dédie ce modeste travail, à la personne la plus chère au monde mon
Père TABTI Tamedi qui ma permis de continuer mes études dans les
meilleurs conditions.*

A ma très chère mère.

A mes frères

Abdelkader. Djelloul. Mourad. Djoudi

A mes sœurs

HANANE. SABEINE. FATIMA . DJIMAA. NADJET. IKRAM

A mes chères petites ROUA. SAJA. RETAL

A tous les familles TABTI. HADDANE

A mes amies

*HADJER. SOUAD. MAROUA. NOUR EL HOUDA, IMENE,
RADJAA. ESMA, SORAYA, KARIM, . NARIMAN, RIHEB.*

A mes enseignants.

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

HALIMA

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant toutes ces années d'études.

Recevez ici nos sincères remerciements pour la confiance, les conseils que vous nous avez accordés tout le long de ce travail. Merci pour votre encadrement, votre disponibilité et votre gentillesse Pr RAMDANI Amina.

Nous tenons à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail : Dre MILOUDI Safia et Pr KAID. Amhamed

Nous remercions tous les enseignants du département de "Chimie" de l'Université Dr MOULAY Tahar Saida et tous qui nous ont aidé de près ou loin pendant toutes nos années d'études.

Nous réservons un remerciement très chaleureux à Dr KADECHE Abdelkader pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations et s'est investi fortement.

Nous remercions également l'équipe du laboratoire de recherche chimie (Mme BOUDALI Soumia, Mr BENMHAMED Ahmed)

*Nous remercions enfin tous ceux qui n'ont pas été cités dans ces quelques
lignes et qui ont contribué de près ou de loin par leur aide au bon
déroulement de ce travail*

Maroua & Halima

Liste des abréviations

Liste des abréviations

BET :Brunauer, Emmett et Telle.

ΔG : Energie libre.

ΔH : Enthalpie.

ΔS : Entropie.

Bent-Na : argile sodée

Bent-B : Argile brute.

Bent-C : Argile intercalée au CTAB

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.

CTAB : Le bromure de cetyltriméthylammonium.

Liste Des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX		
N°	Titre	page
Tableau. I.1	Classification des phyllosilicates	6
Tableau.II.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	12
Tableau.II.2	Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Vert de malachite	18
Tableau.III.1	Distinction entre l'adsorption physique et chimique	22
Tableau. IV.1	Les réactifs utilisés	32
Tableau. V.1	Composition chimique (% p) de l'argile brute et sodée	44
Tableau. V.2	les principales bandes caractéristiques d'IR pour Bent-B et Bent-Na	45
Tableau. V.3	les principales bandes caractéristiques d'IR pour Bent-CTAB	45
Tableau. V.4	Comparaison de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre (q_e) du colorant VM avec différents adsorbants.	50
Tableau. V.5	Paramètres thermodynamiques	55
Tableau. V.6	Constantes de Freundlich et de Langmuir	59
Tableau V.7	Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.	63

Liste Des Figures

Liste des figures		
N°	Titre	page
Fig. I.1	des éléments structuraux des minéraux argileux	4
Fig. II.1	Structure chimiques des colorants azoïque	13
Fig. II.2	Structure du colorant triphénylméthane.	14
Fig. II.3	Structure d'une colorante anthraquinone	14
Fig. II.4	Structure d'indigoïde	14
Fig. II.5	Exemple d'un colorant nitré	15
Fig.III.1	définition de l'adsorbat et l'adsorbant	21
Fig.III.2	domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	23
Fig.III.3	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	25
Fig.III.4	Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/ solution aqueuse	29
Fig.IV.1	Appareil d'analyse fluorescence X (XRF)	35
Fig.IV.2	Appareil d'analyse IR.	36
Fig.IV.3	Appareil de spectrophotomètre UV-Visible	37
Fig.IV.4	Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible	38
Fig.IV.5	diffractomètre	39
Fig.IV.6	Schéma d'un diffractomètre à compteur.	39
Fig.V.1	spectre d'infrarouge de Bent-B, Bent-Na et Bent-C.	44
Fig.V.2	diffractogrammes des argiles brute Bent-B et sodée Bent-Na	47

Liste Des Figures

Fig.V.3	diffractogramme de l'argile pontée Bent-C	47
Fig.V.4	détermination de λ_{\max} de la verte malachite	48
Fig.V.5	Courbe d'étalonnage de vert malachite.	48
Fig.V.6	Effet de temps sur l'adsorption du vert malachite par (Bent-B),(Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g, $pH_i= 4$	49
Fig.V.7	L'adsorption du vert malachite par différents de masses de (Bent-B), (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 4$	51
Fig.V.8	Effet de la concentration (Bent-B, Bent-Na et Bent-C) sur l'évolution du rendement d'élimination et à température ambiante $C_i=27.81$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g, $pH_i= 4$	52
Fig.V.9	L'adsorption du VM par différents de température de (Bent-B), (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81$ mg/L, $V=10$ mL, $pH_i= 4$	53
Fig.V.10	Influence du pH sur l'adsorption du VM sur l'argile (Bent-B) et (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g	54
Fig.V.11	$\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles.	55
Fig.V.12	Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile brute	56
Fig.V.13	Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.	57
Fig.V.14	Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.	57
Fig.V.15	Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.	58

Liste Des Figures

Fig.V.16	Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.	58
Fig.V.17	Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.	59
Fig.V.18	La cinétique du pseudo ordre 1 d'Bent-B du VM	60
Fig.V.19	La cinétique du pseudo ordre 1 d'Bent-Na du VM	61
Fig.V.20	La cinétique du pseudo ordre 1 d'Bent-C du VM	61
Fig.V.21	La cinétique du pseudo ordre 2 de (Bent-B) de VM	62
Fig.V.22	La cinétique du pseudo ordre 2 de (Bent-Na) de VM	62
Fig.V.23	La cinétique du pseudo ordre 2 de (Bent-C) de VM	63

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 intercalé (Bent-B, Bent-Na et Bent-C), et optimiser les divers paramètres influençant le processus d'adsorption : temps de contact solide –liquide, dose d'adsorbant, concentration initiale de colorant, température et pH de la solution. L'étude de l'adsorption présente des courbes cinétiques qui montrent une adsorption assez rapide pour les deux adsorbants (Bent-B, Bent-Na). 30 min de temps de contact pour Bent-B et Bent-Na, et 45 min pour Bent-C. Le taux de fixation de colorant sur Bent-C (95.79%) qui est supérieure à celle de Bent-Na (86.20%) et Bent-B (82.09%).

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 grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique. Cette étude montre que l'argile utilisée Montmorillonite pontée s'avèrent être le bon adsorbant afin d'éliminer les colorants présents dans les eaux usées.

Mots-clés :

Colorant, argile intercalée, adsorption, eau usées.

الملخص

الهدف هذه الدراسة هو تقييم قدرة امتصاص صبغة ، Malachite Green ، على ثلاثة مواد مختلفة من الطين الخام والمعالج (Bent-B ، Bent-Na ، و Bent-C) ، ومحاكات للعوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الامتزاز: زمن تلامس السائل والصلب ، جرعة الممتزات ، التركيز الاولي للصبغة ، درجة الحرارة ودرجة حموضة المحلول. من خلال دراسة تأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز تبين ان لنا امتصاصاً سريعاً إلى حد ما للممتزين (Bent-B و Bent-Na). 30 دقيقة و 45 دقيقة بالنسبة ل: Bent-C. معدل تثبيت الصبغة على Bent-C (95.79%) وهو أعلى من معدل Bent-Na (86.2%) و Bent-B (82.07%). تظهر النتائج المستخلصة من مخطط متساوي الحرارة وحركية الامتزاز للصبغة أن الاحتفاظ يمكن التنبؤ به من هذه المؤامرات بالاتفاق مع نموذج Langmuir ونموذج الترتيب الثاني. كما تؤكد المؤشرات الديناميكية الحرارية أن هذه عملية الامتزاز عملية عفوية وناشرة للحرارة. أظهرت هذه الدراسة أن الطين المعدل في جسر المونتموريلونيت أثبت أنه مادة ماصة جيدة للتخلص من الأصباغ الموجودة في مياه الصرف.

الكلمات المفتاحية:

ملون، طين معالج، الامتزاز، الماء المستعمل.

Abstract

The purpose of this study is to evaluate the adsorption capacity of a dye, malachite green, on three different raw, sodated and intercalated clay adsorbents (Bent-B, Bent-Na and Bent-C), and to optimize the various parameters influencing the adsorption process: solid–liquid contact time, adsorbent dose, initial dye concentration, temperature and pH of the solution. The study of adsorption has kinetic curves showing fairly rapid adsorption for both adsorbents (Bent-B, Bent-Na). 30 min contact time for Bent-B and Bent-Na, and 15 min for Bent-C. The dye fixation rate on Bent-C (95.79%) is higher than that of Bent-Na (86.20%) and Bent-B (82.09%). The results derived from the trace of the dye adsorption isotherms and kinetics show that retention is predictable from these plots in accordance with the Langmuir model and the pseudo-second order model. Thermodynamic quantities confirm that adsorption is a spontaneous and exothermic physical process. This study shows that the clay used for the Montmorillonite pontée is the right adsorbent to remove the dyes present in the waste waters.

Keywords :

Coloring agent, intercalated clay, adsorption, waste water.

Table Des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
Références	
Partie Bibliographique	
Chapitre I - Les argiles	
I.1 Introduction	3
I.2 Définition de L'argile	3
I.3 Structure des minéraux argileux	4
I.3.1 Couche tétraédrique	5
I.3.2 Couche Octaédrique	5
I.4. Classification des argiles	5
I.4.1 Minéraux à 7 Å	6
I.4.2 Minéraux à 10 Å	6
I.4.3 Minéraux à 14 Å	6
I.5 Propriétés des minéraux argileux	7
I.5.1 Charge des surfaces argileuses	7
I.5.2 Charge permanente	7
I.5.3 Charge variable	7
I.6. Les argiles pontées	7
I.6.1. Complexes organo-inorgano-argileux	8
I.6.2. Complexes inorgano-argileux	8
I.6.3. Complexes organo-argileux	9
I.7. Le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)	10
I.7.1. Domaine d'application de (CTAB)	10
I.7.1.1. Biologie et médecine	10
I.7.1.2. Production de nanoparticules	10
I.8. Conclusion	11
Références	
Chapitre II - Les Colorants	
II.1. Introduction	12
II.2. Définition d'un colorant	12
II.3. Classification des colorants	13
II.3.1 La classification chimique	13
II.3.1.1 Les colorants azoïques	13
II.3.1.2 Les colorants triphénylméthanes	13
II.3.1.3 Les colorants anthraquinoniques	14
II.3.1.4 Les colorants indigoïdes	14
II.3.1.5 Les colorants nitrés et nitrosés	15

Table Des matières

II.3.2 Classification tinctoriale	15
II.3.2.1 Colorants cationiques ou basiques	15
II.3.2.2 Colorants anioniques ou acides	15
II.3.2.3 Colorants directs ou substantifs	15
II.3.2.4 Colorants à mordants	16
II.3.3. Classification technique	16
II.3.3.1 Les colorants naturels	16
II.3.3.2 Les colorants synthétiques	16
II.4 Application et utilisation des colorants	17
II.5. impacts environnementaux	17
II.6. Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (Le vert de malachite)	17
II.6.1. Définition	17
II.6.2 Propriétés physicochimiques	18
II.6.3 Utilisations	18
II.7. Conclusion	19
Références	
Chapitre III - L'adsorption	
III.1. Introduction	20
III.2. Définitions de l'adsorption	20
III.3. Type de l'adsorption	21
III.3.1. L'adsorption physique (Physisorption)	21
III.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)	21
III.4. Mécanisme d'adsorption	22
III.5. Paramètres influençant de l'adsorption	23
III.5.1 Les paramètres physico-chimiques du milieu	23
III.5.1.1. Influence du pH	23
III.5.1.2. Influence de la température	23
III.5.2 Les caractéristiques de d'adsorbant	24
III.5.2.1. Nature de l'adsorbant	24
III.5.2.2. Surface spécifique	24
III.5.2.3. Porosité	24
III.5.2.4. Polarité	24
III.5.2.5. La structure de l'adsorbant	25
III.5.3 Les caractéristiques de l'adsorbât	25
III.6. Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide	25
III.6.1 Isotherme de type S (Sigmoïde)	26
III.6.2 Isotherme de type L Langmuir)	26
III.6.3 Isotherme de type H (Haute affinité)	26
III.6.4 Isotherme de type C (partition Constante)	26

Table Des matières

III.7. Modélisation de l'adsorption	26
III.7.1 Modèle de Freundlich	26
III.7.2. Modèle de Langmuir	27
III.7.3. Modèle de BET	28
III.8. La cinétique d'adsorption	28
III.8.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	29
III.8.2 Modèle de la cinétique du pseudo seconde ordre	29
III.9 La compréhension des paramètres thermodynamiques	30
III.10. Conclusion	31
Références	
Partie expérimentale	
Chapitre IV- Matériels et Méthodes	
IV .1 Introduction	32
IV.2. Réactifs et produits utilisés	32
IV.2.1. Appareils et instruments utilisés	33
IV.3 Préparation des matériaux	33
IV.3.1 Purification de la bentonite brute	33
IV.3.1.1 Sédimentation de l'argile	33
IV.3.2 Préparation de l'argile sodée	34
IV.3.2.1 Epuration chimique de l'argile	34
IV.3.2.1.1 Lavage avec HCl	34
IV.3.2.1.2 Lavage avec H ₂ O ₂	34
IV.3.2.2 Saturation avec NaCl	34
IV.3.3. Argile intercalée par CTAB (intercalation)	34
IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux	35
IV.4.1 Spectrométrie de Fluorescence X	35
IV.4.2. spectroscopie infrarouge	36
IV.4.3 Spectrophotométrie UV-Visible	37
IV.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)	38
IV.5 Protocole expérimentale d'adsorption du colorant	40
IV.5.1. Préparation des solutions de colorant	40
IV.5.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})	40
IV.5.3. Vérification de la loi de Beer-Lambert	40
IV.5.4. Cinétiques d'adsorption du vert malachite	40
IV.5.5. Influence de la masse	41
IV.5.6. Influence du pH	41
IV.5.7. Influence de Température	41
IV.5.8. Effet de la concentration initiale en adsorbât	41
IV.5.9. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée	41

Table Des matières

IV.6 conclusion	42
Références	
Chapitre V-Résultats et Discussion	
V.1.Introduction	43
V.2.Caractérisation des matériaux	43
V.2.1.Analyse chimique par Fluorescence X	43
V.2.2.Caractérisation des matériaux par spectroscopie infrarouge	44
V.2.2.1 Interprétation des résultats de Mont-B et Mont-Na	45
V.2.2.2 Interprétation des résultats des argiles Bent-Na et Bent-C	46
V.2.3. Caractérisation des matériaux par Diffraction Rayon X (DRX)	46
V.3. Procédure de dosage	47
V.3.1. Détermination de λ_{\max}	47
V.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	48
V.4 L'étude de l'adsorption	49
V.4.1Effet de temps d'agitation	49
V.4.2 Effet de masse d'adsorbant	50
V.4.3 Effet de concentration	51
V.4.4 Effet de température	52
V.4.5 Effet du pH de la solution	53
V.4.6 Etude thermodynamique	54
V.4.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	56
V.4.7.1 Modèle de Langmuir	56
V.4.7.2 Modèle de Freundlich	57
V.4.8 L'étude cinétique de l'adsorption	59
V.4.8.1 Equation du premier pseudo ordre	60
V.4.8.2 Equation du second pseudo ordre	61
V.5Conclusion	63
Référence	
Conclusion générale	65

Introduction générale

La pollution de l'environnement par des composés toxiques est devenue aujourd'hui très préoccupante pour la société moderne développée [1]. Les activités industrielles présentent une problématique très importante et contribuent d'une façon générale au développement de l'environnement par les rejets industrielle tels que les hydrocarbures, phénols, colorants..., ou agricole (pesticides, engrais...). Son impact négatif sur l'environnement, les écosystèmes et la santé publique est devenu une grande inquiétude à l'échelle mondiale [2].

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 [3]. Les colorants peuvent contenir des groupes fonctionnels naturels ou dérivés de réactions chimiques ou synthétiques. Dans la plupart des cas, ces colorants sont des composés difficiles à biodégrader et ils sont reconnus comme toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [4].

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 eaux usées des 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 procédées et étudiées [5]. 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 fixés sur leurs surfaces certains polluants utilisant des matériaux dotés d'un grand pouvoir adsorbant comme les argiles [2]. En raison de leurs propriétés (élasticité, isolation, adsorption, propriétés catalytiques et gonflement ...) [6], les argiles utilisées dans différentes domaines comme l'agriculture, pétrolier, le traitement des eaux, 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 ou organo-inorgano entre les feuilles appelés argiles pontées [7]. Cette modification leur confère des propriétés très intéressantes notamment l'agrandissement de l'espace interfoliaire et une capacité d'échange ionique très importante (adsorption).

Ce mémoire intitulé «élaboration d'un nanomatériau à base d'argile /CTAB. Caractérisation et performances », il comporte deux parties :

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

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

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

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

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

Références

- [1]. Yamin wang, Huangzhao wei, et coll. Effect of structural defects on activated carbon catalysts in catalytic wet peroxide oxidation of m-cresol, *Catalysis Today*, 258 (2015) 120-131
- [2]. Jun wang, Jie ou, Xueni sun et coll. Measurement and correlation of isobaric vapour liquid equilibrium for systems of o-cresol, m-cresol and 2, 6-dimethylphenol at 20.0 kPa, *FLUID PHASE EQUILIBRIA*, 459 (2018) 44-50
- [3] Wafaa lemerini ep. sebaa, Contribution à l'étude de l'effet de quelques colorants azoïques alimentaires sur l'activité de la carboxylestérase porcine, Thèse de doctorat, Département de Biologie Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Substances Naturelles et Analyses (COSNA, Université AboubekrBelkaid de Tlemcen, 2016.
- [4] Feddal I, Taleb Z et coll. Discoloration of contaminated water by an industrial dye: Methylene Blue, by two Algerian bentonites, thermally activated. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology* 2019 ;5 :1141-1148
- [5] Boubberka, Z., Kacha, S et coll. (2005). Sorption study of an acid dye from an aqueous solution using modified clays. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 117-124.
- [6] Fedal I, Ramdani A et coll. Adsorption capacity of methylene blue an organic pollutant by montmorillonite clay. *Desalination and Water Treatment* 2014; 52:2654-2661 .
- [7] Kadeche A , Ramdani A et coll. Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal of Coomassie blue dye from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates* 2020 ; 46 :4986-5008.

Chapitre I

Les argiles

I.1 Introduction

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].

L'argile est une matière première, se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2\mu\text{m}$) [2], 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 [1].

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 Définition de L'argile

L'argile est une roche secondaire provenant de la décomposition des autres matériaux grâce à ses propriétés la roche argileuse peut être utilisée comme premier matériau dans la fabrication de la céramique, la porcelaine, les briques et les tuiles. Elle est aussi utilisée dans l'industrie du papier des peintures et dans les puits de forage du pétrole [4].

L'évolution scientifique et technique et les progrès technologiques et sociaux ont engendré un essor économique qui nécessite une utilisation de grandes quantités d'argile [5].

Ceci a suscité de nombreux travaux afin de développer l'efficacité des matières premières argileuses et étudier leurs éventuelles applications industrielles. Actuellement l'argile est utilisée soit à l'état brut ou naturel, soit après avoir subi un traitement. Les divers traitements sont entre autres le pontage et l'activation [5].

I.3 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 [6]. 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 [6].

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-} [6].

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 [6].

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 [7].

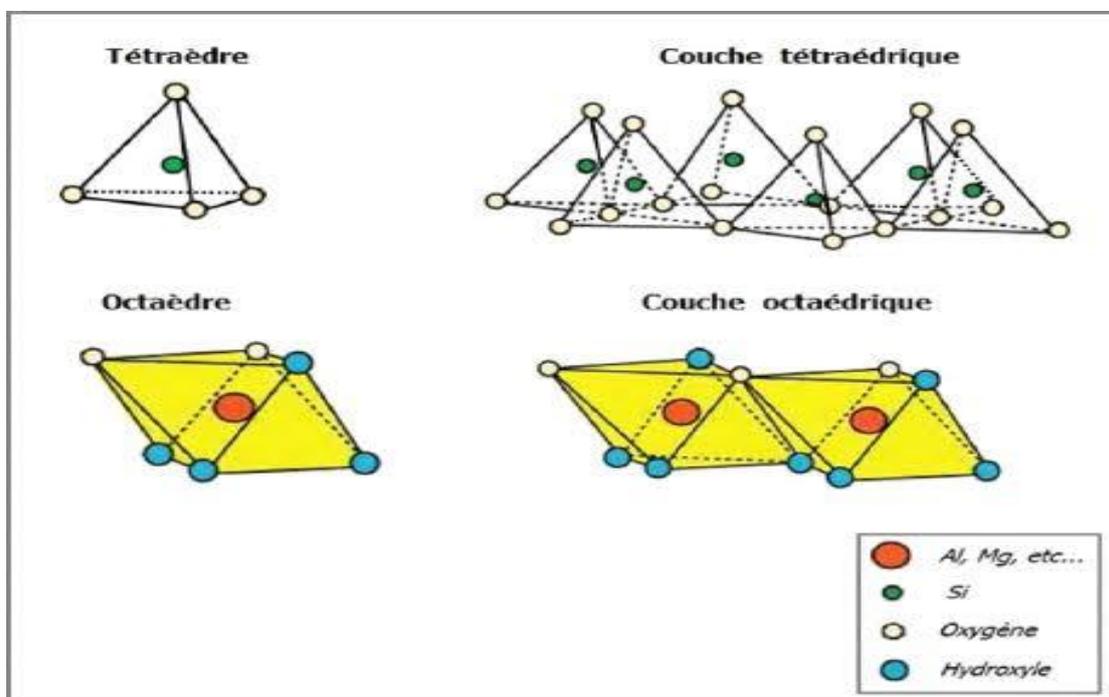


Figure I.1 : des éléments structuraux des minéraux argileux

I.3.1 Couche tétraédrique

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

L'électro neutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence d'ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton H^+ sur certains O^{2-} . L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,63 Å [8].

I.3.2 Couche Octaédrique

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

Pour atteindre l'électro neutralité, seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} ; nous parlons alors de couche di-octaédrique de gibbsite. Dans le cas du cation Mg^{2+} , lorsque tous les sites sont occupés, la couche devienne neutre. La couche octaédrique a une épaisseur de 5,05 Å. [8]

I.4. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro [9], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I.1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

Type de feuillets 2:1 ou 1:1 ;

- Charge globale du feuillet ;
- Nature des cations interfoliaires ;

- L'épaisseur et la structure du feuillet

Tableau I.1: Classification des phyllosilicates [9].

Charge X du feuillet	Distribution des substitutions	Groupes	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche Octaédrique	Cation compensateur
	Désordonnée	Mica dur X=2	–	Margarita	2	Ca anhydre
				Clintonite	3	
		Mica X=1	–	Muscovite Illite	2	K ⁺ anhydre
				Phogopites biotites	3	
				Vermiculite di octaèdres	3	
		Vermiculite 0.9≤X≤0.6	–	Vermiculite di octaèdres	3	Mg ²⁺ ,Na ⁺ ,Ca ²⁺ , hydrates
				Vermiculite tri octaèdres	3	
X≥0.255	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Mg ²⁺ , Na ⁺ Ca ²⁺ , K ⁺ hydrates
				Hectorite	3	
			montmorillonite	montmorillonite	2	
				Beidellite	2	
X=0		Pyrophyllite talc	–	pyrophyllite		Aucun
				Talc Minnesota ite	3	

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Nous distinguons ainsi quatre groupes [10].

I.4.1 Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

I.4.2 Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

I.4.3 Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter foliaires.

I.5 Propriétés des minéraux argileux [11], [12]

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable.

I.5.1 Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe Smectite, se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux différentes contributions [13].

I.5.2 Charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

I.5.3 Charge variable

Cette charge peut être positive ou négative car elle est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.6. Les argiles pontées

Cette dernière décennie, l'intérêt de l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques (pontées) par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement grâce à des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles des argiles pontées. 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 l'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 [14].

I.6.1.Complexes organo-inorgano-argileux

La dernière famille d'argiles pontées englobe toutes les autres molécules utilisées ; nous pouvons citer le lignosulfonate et le bis (triéthoxysilyl) méthane (BTESM) comme réactif au silicium organique [15]. Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. Des travaux antérieurs ont été réalisés par plusieurs chercheurs. Les tests d'adsorption ont été faits par Cheknane et coll. qui ont montré que les quantités adsorbées sont de l'ordre 125 et 135 mg/g pour Vert Malachite et Yellow sur des argiles intercalées Al/CTAB, dans un temps de contact 110 min à pH= 6 et température ambiante [16]. Les études sur les chloro et nitro-phénols ont représenté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques si nous la comparant avec une silicalite ou une zéolite béta[17]. La montmorillonite intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe également beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorganomontmorillonites préparées [18,19].

I.6.2.Complexes inorgano-argileux

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles homosodiques dans lesquelles il a été intercallé des polycations métallique (Al(III), de chrome (III), de fer Fe(III) et de titane Ti(IV)).

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques présentent des propriétés absorptives et catalytiques exceptionnelles, qui a suscité un grand intérêt dans le monde. Semblables aux zéolites, elles ont été mises en œuvre pour la première fois en

intercallant des polycations d'hydroxy-métalliques dans l'espace interfoliaire des argiles à feuillets directement par échange cationique [20].

Les argiles pontées par les polycations ont été utilisées avec efficacité dans le traitement des eaux, pour l'élimination des polluants tels que les colorants [20].

Les tests d'adsorption ont été faits par A. Kadeche et coll qui ont montré que les quantités adsorbées sont de l'ordre 9.125 mg/g pour Bleu Brillant sur la bentonite à piliers de fer (PILC-Fe) dans un temps de contact 5 min à pH= 4.68 et température ambiante [21].

I.6.3.Complexes organo-argileux

Ce sont des argiles homosodiques où ont été intercalées des unités polymériques de composés organiques, qui rendent l'argile organophile ou hydrophobe. Plusieurs espèces chimiques sont utilisées comme structure polymériques. Parmi les sels ou surfactant très utilisés, figurent le bromure d'hexadecyltriméthyl ammonium (HTDMABr), l'ODEM (bromure d'octadecyldihydroxyéthylméthyl ammonium), le chlorure de benzyldimethyldodecyl-ammonium (BDDA) et le chlorure d'octadecyltriméthyl ammonium (ODTMA) [22,23].

Les argiles organophiles, étudiées depuis le début des années soixante ont des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å ; les discussions ont porté sur la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule [24]. Dans les années 1970, la recherche a progressé quand nous a montrés que l'inefficacité de l'adsorption des composés organiques des eaux telles que les hydrocarbures hydrosolubles et certains composés aromatiques était due aux propriétés hydrophiles de ces matériaux [25,26,27] L'influence de paramètres comme la nature du tensioactif Co-adsorbé, le rapport tensioactif sur argile, le pH du milieu, la température, le temps de contact, a aussi été étudiée [28, 29,30]. Les études sur l'élimination de certains pesticides et colorants des effluents industriels ont démontré que celle-ci était d'autant plus grande que les interactions entre les polluants et le complexe organo-argileux est forte, c'est-à-dire que le complexe argileux est plus organophile. Le caractère organophile est attribué à la nature hydrophobe des molécules de tensioactives insérées dans l'argile homosodique [31, 32,33].

I.7.Le Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)

Le bromure de cetyltriméthylammonium, ou CTAB, est un composé organique de formule chimique $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3] \text{ Br}$. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche utilisée comme tensioactif. Il est largement employé dans la production de nanoparticules d'or (sphères, bâtonnets, bipyramides...), de nanoparticules de silice mésoporeuse (MCM-41 par exemple).

I.7.1.Domaine d'application de (CTAB)

I.7.1.1.Biologie et médecine

Le bromure de cetyltriméthylammonium est un tensioactif très utilisé pour l'extraction de l'ADN afin de dissoudre la membrane plasmique des cellules et de provoquer leur décomposition. La séparation fonctionne également avec les tissus riches en polysaccharides [34] : le CTAB se lie à ces derniers lorsque leur concentration est élevée, ce qui les élimine de la solution.

Le CTAB présente également un intérêt comme anticancéreux favorisant l'apoptose des cellules de cancers des voies aérodigestives supérieures [35].

I.7.1.2.Production de nanoparticules

Les tensioactifs jouent un rôle clé dans la production de nanoparticules en s'adsorbant à la surface des nanoparticules en formation, ce qui réduit leur énergie de surface [36]. Ils aident également à prévenir l'agrégation, par exemple à travers des mécanismes DLVO.

Le bromure de cetyltriméthylammonium a été utilisé pour la publication du premier matériau mésoporeux ordonné. Les solides microporeux, dont les pores ont un diamètre inférieur à 2 nm, et les solides mésoporeux, dont les pores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm, se sont avérés d'une grande utilité comme catalyseurs et matériaux d'adsorption en raison de leur surface spécifique élevée. Les zéolithes sont des matériaux microporeux typiques dont les pores sont cependant trop petits pour permettre une grande variété d'applications. La silice mésoporeuse est un matériau mésoporeux bien connu, mais elle est fréquemment amorphe ou paracrystalline, avec des pores irrégulièrement disposés dont le diamètre présente une dispersion importante. Le besoin de disposer de

matériaux mésoporeux très ordonnés avec une bonne cristallinité à moyenne échelle a favorisé l'utilisation de tensioactifs avec gels d'aluminosilicates[37].

I.8.Conclusion

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

Références :

- [1] S. Caillere, s. Henin. Minéralogie des argiles, massonetcie1963.
- [2] Millot, g. Géologie des argiles, tome1, masson1954
- [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)
- [5] Moulai, N. Fedlaoui, Z. Adsorption des polluants organiques sur un matériau Natural. Mémoire d'ingénieur d'état (2008-2009), Université de Dr Moulay Tahere, Saida.
- [4] M Barek, M. B., Srasra et coll(2002). Caracterisation des argilites du Paleogene du nord ouest de la Tunisie et leur utilisation dans le domaine de la ceramique. Africa geoscience review, 9(1/2), 107-118.
- [6] Morel, R. (1989). Les sols cultivés, techniques et documentations. Dynamique générale de la matière organique. Ed. Lavoisier, 310-325.
- [7] Sommé, J. Campy, M. et coll, 2003-Géologie de la surface. Erosion, transfert et stockage dans les environnements continentaux. Quaternaire, 14(4), 279-280.
- [8] Krim Abdelhamid, mémoire de master «Etude de l'adsorption du Bleu Brillant par des argiles (brute, sodée et pontée par le Fer) », université dr moulay tahar – saida – 2018/2019
- [9] Besson G., Decarreau A. et coll .Organisation interne du feuillet, Société française de minéralogie et de cristallographie, 1990, Paris.
- [10]Chambley H, Clay sedimentology, 1989, Edition Springer Verlag.
- [11] Pédro, G. (1994). Les minéraux argileux dans" Pédologie (2-Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, 665, 47.
- [12] P. Komadel, D. Schmidt et coll.Appl. Clay Sci.5- 113, (1990).
- [14] O.bouras « propriétés adsorbantes d'argile pontées organophilesynthèse et caractérisation ».
- [15] Siqi Xue et Thomas J. Pinnavaia, « Methylene-functionalized saponite: A new type of organoclay with CH₂ groups substituting for bridging oxygen centers in the tetrahedral sheet », Applied Clay Science, vol. 48, n^{os} 1-2, mars 2010, p. 60–66

- [16] Cheknane, F Zermane, M et coll. Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies. - Journal of colloid and ..., 2012 – Elsevier.
- [17] E Montarges, « Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay », Applied Clay Science, vol. 13, n° 3, septembre 1998, p. 165–185
- [18] Huai-Te Shu, Danyun Li, Alfredet coll, « Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials », Separation and Purification Technology, vol. 11, n° 1, mai 1997, p. 27–
- [19] Jia-Qian Jiang, Colin Cooper et coll, « Comparison of modified montmorillonite adsorbents », Chemosphere, vol. 47, n° 7, mai 2002, p. 711–716
- [20] Omar Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Limoges, Faculté des sciences technique, 2003, 196 p.
- [21] A Kadeche, A Ramdani. et coll. Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal of Coomassie blue dye from aqueous solutions. - Research on Chemical ..., 2020 – Springer.
- [22] S. Gammoudi, N. Frini-Srasra et coll, « Influence of exchangeable cation of smectite on HDTMA adsorption: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies », Applied Clay Science, vol. 69, novembre 2012, p. 99–107
- [23] Mohammed Hennous, Zoubir Derriche, et coll, « Lignosulfonate interleaved layered double hydroxide: A novel green organoclay for bio-related polymer », Applied Clay Science, vol. 71, janvier 2013, p. 42–
- [24] L. Fripiat, P. Cloos et coll, « Note préliminaire sur l'état de valence du calcium adsorbé par la montmorillonite », Bulletin du Groupe français des argiles, vol. 13, n° 8, 1962, p. 65–
- [25] M. B. McBride, « Surface Reactions of 3,3',5,5'-Tetramethyl Benzidine on Hectorite », Clays and Clay Minerals, vol. 33, n° 6, 1985, p. 510–516

[26] M El-Dib, « Role of adsorbents in the removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters », *Water Research*, vol. 12, n° 12, 1978, p. 1131–1137

[27] S Karickhoff, D Brown et coll, « Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments », *Water Research*, vol. 13, n° 3, 1979, p. 241–248

[28] W.F. Jaynes et S.A. Boyd, « Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays », *Soil Science Society of America Journal*, vol. 55, n° 1, janvier 1991, p. 43–48

[29] Monique A.M Lawrence, et coll, « Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite », *Applied Clay Science*, vol. 13, n° 1, juin 1998, p. 13–20

[30] Sang-Mo Koh et Joe Boris Dixon, « Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene », *Applied Clay Science*, vol. 18, n° 3-4, mars 2001, p. 111–122

[31] Yasser El-Nahhal, Tomas Undabeytia, et coll « Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation », *Applied Clay Science*, vol. 18, n° 5-6, mai 2001, p. 309–326

[32] M.J. Carrizosa, W.C. Koskinen, et coll, « Dicamba adsorption–desorption on organoclays », *Applied Clay Science*, vol. 18, n° 5-6, mai 2001, p. 223–231

[33] S. H. Lee, D. I. Song et coll, « An Investigation of the Adsorption of Organic Dyes onto Organo-Montmorillonite », *Environmental Technology*, vol. 22, n° 3, mars 2001, p. 247–254

[34] Joseph D. Clarke, « Cetyltrimethyl Ammonium Bromide (CTAB) DNA Miniprep for Plant DNA Isolation », *Cold Spring Harbor Protocols*, vol. 2009, n° 3, mars 2009, article n° pdb.prot5177

[35] Emma Ito, Kenneth W. Yip, David Katz et coll, « Potential Use of Cetrimonium Bromide as an Apoptosis-Promoting Anticancer Agent for Head and Neck Cancer », *Molecular Pharmacology*, vol. 76, n° 5, November 2009, p. 969-983

[36] S. K. Mehta, Sanjay Kumar, et coll, « Effect of Cationic Surfactant Head Groups on Synthesis, growth and agglomeration behavior of ZnS Nanoparticles », *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, n° 10, juillet 2009, p. 1197-1208

[37] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, et coll, « Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism », *Nature*, vol. 359, n° 6397, 22 October 1992, p. 710-712

Chapitre II

Les colorants

II.1.Introduction

De nos jours, la contamination des ressources présente un grand problème pour l'environnement [1]. 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, papier et agroalimentaires [1].

L'utilisation des colorants par l'homme remonté à la plus haute antiquité, mais ce n'est qu'en 1856 [2]. Nous distinguons parmi les substances colorées les pigments et les teintures.

II.2. Définition d'un colorant

Un colorant est un composé organique capable d'absorber certaines radiations lumineuses et diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte à la présence de certains groupements de caractère «Chromophores» et «Auxochromes» dans leur structure moléculaire [3].

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)
Sulphur (>C=S)	(-Cl-)

II.3. Classification des colorants

II.3.1 La classification chimique

II.3.1.1 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 nous distinguons 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% [4,5] 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 [6].

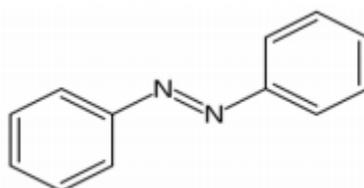


Figure II.1. Structure chimiques des colorants azoïques

II.3.1.2 Les colorants triphénylméthanés

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

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. Nous les retrouvons également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique [7].

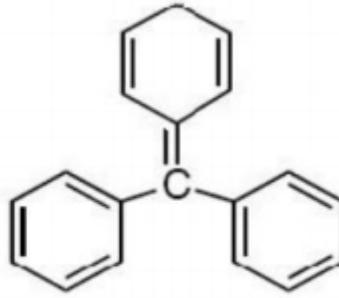


Figure II.2: Structure du colorant triphénylméthane.

II.3.1.3 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 [8].

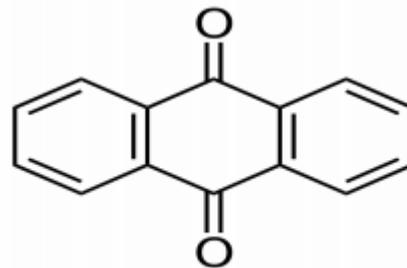


Figure II.3: Structure d'une colorante anthraquinone

II.3.1.4 Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés 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 médicaux [9,10].

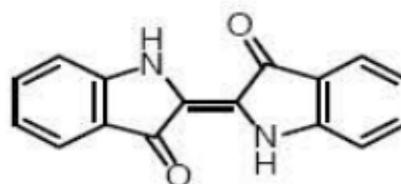


Figure II.4: Structure d'indigoïde

II.3.1.5 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [11].

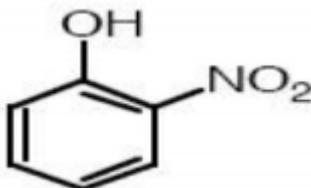


Figure II.5: Exemple d'un colorant nitré

II.3.2 Classification tinctoriale

II.3.2.1 Colorants cationiques ou basiques

Les colorants cationiques anciennement nommés colorants basiques sont des colorants solubles utilisés en teinturerie. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane [12,13].

II.3.2.2 Colorants anioniques ou acides

Les colorants acides sont solubles dans l'eau et les glycols grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [14].

II.3.2.3 Colorants directs ou substantifs

Les colorants directs se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène [15]. Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La

solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium). Ces colorants les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [16].

II.3.2.4 Colorants à mordants

Ils présentent en plus la propriété particulière de se combiner avec le chrome et certains métaux pour former des complexes insolubles [15]. Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [14].

II.3.3. Classification technique

II.3.3.1 Les colorants naturels

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

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, ils sont utilisés que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [17].

II.3.3.2 Les colorants synthétiques

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

Les colorants synthétiques ont été conçus afin d'avoir une durée de vie plus longue que les colorants naturels. Ils donnent des couleurs plus intenses. De plus, ils sont utilisés en plus petites quantités et donc moins onéreux que les colorants naturels. Ils dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément

adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [17].

II.4 Application et utilisation des colorants

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

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

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

II.5. 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 [18]. 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.

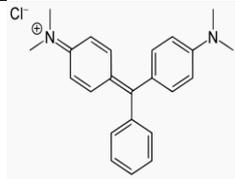
II.6. Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (Le vert de malachite)

II.6.1. 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 [19]. 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.6.2 Propriétés physicochimiques

Tableau II.2 : Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant Vert de malachite [20].

Structure	
Apparence	Cristaux vert foncé
Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Molaire (g/mol)	364,911
Couleur	Bleu-vert

II.6.3 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 [21].

Ce colorant et tous les composés de la famille des triphénylméthanes 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.7. Conclusion

Cette recherche bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Nous les retrouvons 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 Maghnia).

Références

- [1] Caillère, S., Hénin, (1982). *Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature* (p. 182). Masson.
- [2] Guggenheim, S., Adams, J et coll. (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. (2012). *Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances* .
- [4] Konda, L. N., Czinkota et coll (2002). Modeling of single-step and multistep adsorption isotherms of organic pesticides on soil. *Journal of agricultural and food chemistry*,50(25),7326-7331.
- [5] Zhou, Z., & Gunter, W. D. (1992). The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays and Clay minerals*,40(3), 365-368.
- [6] Tombacz, E., Libor, Z et coll. (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.
- [7] Nait Merzoug Nesrine. *Application Des Tiges De Dattes Dans L'adsorption De Polluants Organiques.Mémoire De Magister,Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahra.*
- [8]Guillard,C;Lachheb,H et coll . Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J. Photochem.Photobiol. A- Chem.* 158, 2003, p. 27-36.
- [9] Salima, Attouti. *Activation de deux algues mediterraneennes par diverses methodes pour l'elimination de colorants.* 2013. Thèse de doctorat.
- [10] Barka, N., Qourzal, S et coll. Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *Journal of Environmental Sciences*, 20(10), 1268-1272.

[11] H.Chenini. Etude De La Degradation Par Voie Photochimique De Polluant Organique « Orange G » En Milieu Aqueux Homogene Et Heterogene. Doctorat En Science En Chimie, Université Mentouri-Constantine.

[12] Ray-Castro, C; Lodeiro, P. Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Entour. Scien.Technol.*37,2003,p.5159-5167.

[13] Maather, F; Sawalha, R, et coll Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermo.* 39, 2007, p. 488–492.

[14] M.Med amine (2014). Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). *Génie des Procédés*, Université Mohamed Khaider – Biskra.

[15] Sophie De Reguardati et William Barthe, enseignants de physiquechimie (2012) «Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physicochimiques».

[16] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition,1976.

[17] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile 1982.

[18] Nozet, H., & Majault, J. (1976). *Textiles chimiques: fibres modernes*. Eyrolles.

[19]D Robert, S Parra et coll Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface - *Applied Surface Science*, 2000 – Elsevier.

[20] Guillard, C., Lachheb, H., et coll. 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.

[21] Suhas, p.j.m; carrot, m.m.l, et coll. Ligninefrome natural adsorbent to activâtes carbone. *Bio. Technal.* 98, 2007, p.2301-2312

Chapitre III

L'adsorption

III.1.Introduction

L'adsorption est l'accumulation d'une substance à une interface. Nous concentrons tout d'abord sur le cas le plus simple : l'adsorption de petites molécules non chargées à l'interface solide-gaz. À moins que le solide ne soit sous ultravide, les molécules de gaz s'adsorberont à sa surface en raison de forces intermoléculaires attractives telles que les forces de van der Waals, omniprésentes. La quantité adsorbée est déterminée par plusieurs paramètres. Le plus important est la pression partielle des molécules P . À la surface, la liberté de rotation et de vibration des molécules adsorbées est généralement réduite, même leurs propriétés électriques peuvent changer. Certaines molécules diffusent latéralement ou les molécules peuvent réagir à la surface ; ces processus sont très importants pour comprendre la catalyse. Enfin, les molécules peuvent s'adsorbées à nouveau dans la phase gazeuse. Les taux d'adsorption et de désorption déterminent la quantité d'équilibre sur la surface [1].

Nous étendons notre description à l'adsorption à l'interface solide-liquide. Pour de nombreux systèmes, nous pouvons utiliser les mêmes modèles que pour l'adsorption de gaz sur une surface solide, il nous suffit de remplacer la pression P par la concentration C . La désorption est souvent négligeable et l'équilibre thermodynamique n'est atteint qu'après un temps très long [2,3].

III.2.Définitions de l'adsorption

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 [4].

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



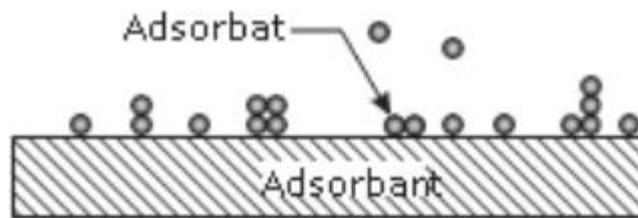


Figure III.1 : Définition de l'adsorbant et l'adsorbant

III.3.Type de l'adsorption

III.3.1.L'adsorption physique (Physisorption)

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'adsorbant 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 10 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible [5].

III.3.2.Adsorption chimique (chimisorption)

Dans l'adsorption chimique, les molécules de l'adsorbant réagissent chimiquement avec la surface et sont maintenues par une liaison chimique beaucoup plus forte. Cette interaction ne peut pas être facilement inversée. Afin de réaliser l'adsorption, il faut s'assurer que la molécule à adsorber a une taille proche de la taille du pore disponible. Un tracé de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration (pour les liquides) ou de la pression (pour les gaz) à température constante donne l'isotherme d'adsorption. L'adsorption augmente avec l'augmentation de la pression pour les gaz et avec l'augmentation de la concentration pour les liquides, ainsi qu'avec l'augmentation du poids moléculaire au sein d'une série de familles chimiques. Ceci est utile lorsqu'un système particulier possède plus d'un composant à adsorber [6].

Tableau III.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [6]

Propriétés	Adsorption Physique	Adsorption Chimique
Température du Processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	≤ 10 kcal/mol	≥ 10 kcal/mol
Liaisons	Physiques : van der-waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

III.4.Mécanisme d'adsorption

Les molécules ont une tendance naturelle à diffuser à partir de la masse d'une phase turbulente à travers une couche laminaire autour de la particule solide. La masse d'une autre phase à travers sa surface extrême en raison de gradients de concentration donnés par quatre mécanismes de diffusion (**Fig. III.2**) [7] :

1. Diffusion de l'adsorbât à l'échelle moléculaire depuis la masse d'une phase vers le film liquide entourant la molécule d'adsorbant.
2. Diffusion du film, c'est-à-dire diffusion de l'adsorbat depuis le film de l'adsorbant liquide vers les sites de surface de la molécule d'adsorbant.
3. La diffusion par les pores, c'est-à-dire la diffusion interarticulaire de l'adsorbat dans les interstices de l'adsorbant.
4. Adsorption de l'adsorbat sur les sites de la surface interne de l'adsorbant.

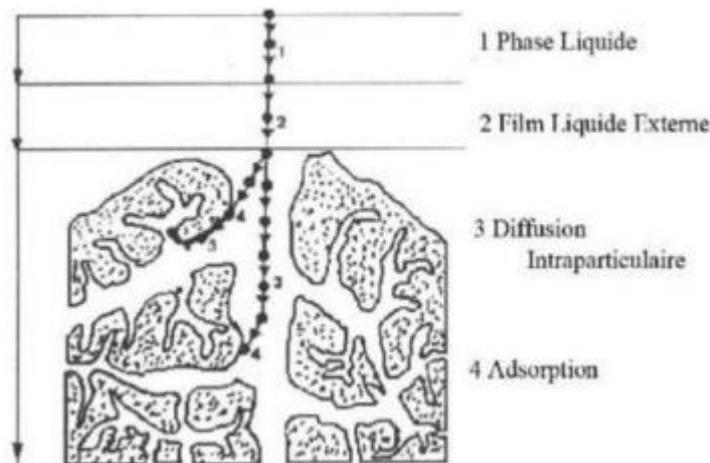


Figure III.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

III.5. Paramètres influençant de l'adsorption

III.5.1 Les paramètres physico-chimiques du milieu

III.5.1.1. Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. De plus, il s'agit d'un facteur important dans toute étude d'adsorption car il peut affecter à la fois la structure de l'adsorbant, l'adsorbât et le mécanisme d'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation...), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [8].

III.5.1.2. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique) [9], elle est donc favorisée à des basses températures. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue [8].

III.5.2 Les caractéristiques de d'adsorbant

III.5.2.1. Nature de l'adsorbant

Nous pouvons classer les adsorbants en : Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.). Adsorbant polaires, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles [10].

III.5.2.2. Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [11].

III.5.2.3.Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. La classification d'IUPAC définit trois types de porosité :

- les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mespores ;
- les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores) [12].

III.5.2.4. Polarité

L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [13].

III.5.2.5. La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [14].

III.5.3 Les caractéristiques de l'adsorbât

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

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

III.6. Les types des isothermes d'adsorption en phase Liquide/solide

Les modèles d'adsorption proviennent de Gilles et coll. (1960). Ils sont classés les isothermes en phase liquide/solide.

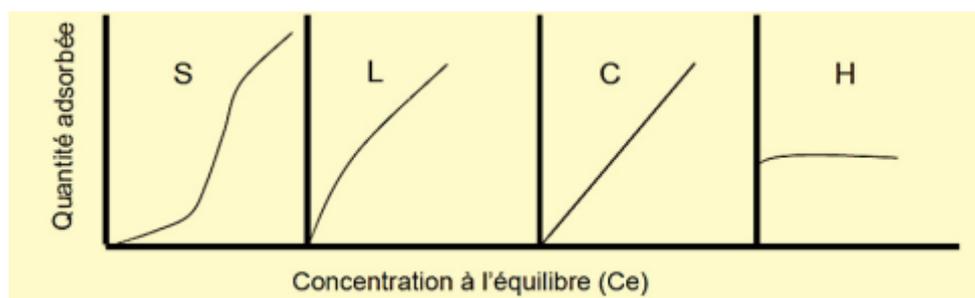


Figure III. 3 : Représentation des différentes isothermes d'adsorption [15]

III.6.1 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 [16].

III.6.2 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 [17].

III.6.3 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.6.4 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 [18].

III.7. Modélisation de l'adsorption

III.7.1 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [19]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (1)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (2)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, concentration initiale en soluté, donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

III.7.2. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- * l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- * chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [19].
- * l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

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

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

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e \quad (4)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K.C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

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

III.7.3. Modèle de BET

Le modèle de BET se présente par l'équation :

$$\frac{p}{N_a(p_0 - p)} = \frac{1}{N_{am} \cdot C} + \frac{C - 1}{N_{am} \cdot C} \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

P : pression à l'équilibre.

P_0 : pression de saturation.

N_a : représente la quantité de gaz adsorbée.

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

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

$$C = \frac{\exp(E_1 - E_l)}{RT} \quad (7)$$

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

E_l : La chaleur de liquéfaction.

Le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant [20]:

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (8)$$

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.

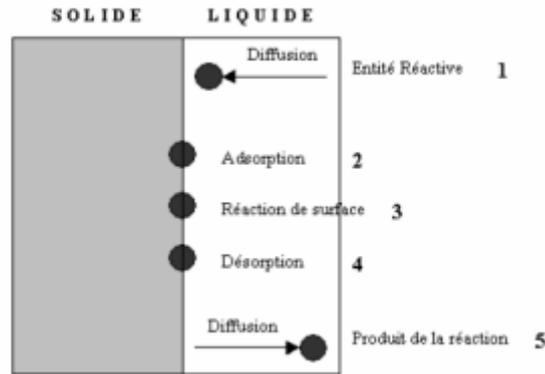


Figure III.4: Les cinq étapes élémentaires observées lors de la dissolution d'un solide à interface solide/ solution aqueuse. [10]

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:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

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

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

k_1 : constante de vitesse de Lagergren.

La forme linéaire de Lagergren:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (10)$$

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 [21].

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 : [22]

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

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 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (12)$$

Le tracé la courbe $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e [23].

III.9 La compréhension des paramètres thermodynamiques

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

$$K_D = \frac{C_a}{C_e} \quad (13)$$

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

$$C_a = C_0 - C_e \quad (14)$$

C_0 : la concentration initiale de soluté.

C_e : la concentration de soluté à l'équilibre.

Les paramètres thermodynamiques de la constante d'équilibre (K_D) et la variation d'énergies libre nous informent si la réaction est spontanée ou non spontanée [24].

$$\ln(K_1) = \ln \left[\frac{C_a}{C_e} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} \rightarrow \Delta G^0 = -RT \cdot \ln(K_1) \quad (15)$$

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

K : la température de la solution (K).

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

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (16)$$

Ces équations permettent d'obtenir la relation:

$$\ln(K_D) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (17)$$

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

III.10. Conclusion

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de diverse pollution. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du matériau adsorbant, L'objectif est de développer des matériaux avec des surfaces spécifiques plus grandes et les valoriser dans le traitement des eaux usées des effluents textiles comme adsorbants.

Référence

- [1] J. Lyklema, Fundamentals of Interface and Colloid Science II: Solid-Liquid Interfaces, Academic Press, San Diego, (1995).
- [2] A. Dabrowski, Adv. Colloid Interface Sci93, 135 , (2001).
- [3] M.A. Henderson, Surf. Sci. Rep., 46, 1. (2002).
- [4] 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.
- [5] Lautrette, S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et Nglycosylation: Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides (Doctoral dissertation, Limoges).
- [6] H Marsh, B Rand .the characterization of microporous carbons by means of the Dubinin-Radushkevich equation - Journal of Colloid and Interface Science, 1970 – Elsevier.
- [7] McKay G ; Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation. Chem Eng J 81(1-3): 213-221, (2001).
- [8] L.Djelloul et S.Abdelhak. Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée. Master en Chimie, université de saida - dr moulay tahar.
- [9] A.Abid, B.Guirida, Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9
- [10] 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.
- [11] Masschelein W.J. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996. (nb de pages).
- [12] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.

- [13] Naib N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [14] L.Djelloul et S.Abdelhak. Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une argile pontée. Master en Chimie, université de saïda - dr moulay tahar.
- [15] Limousin, G., Gaudet, J. P., et coll. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- [16] Bouvet, M. (2005). Transfert dans les sols routiers de métaux lourds issus de l'utilisation de déchets (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [17] Lenoble, V. (2003). Élimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants (Doctoral dissertation).
- [18] Chen, H., Zhao, J., et coll. 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.
- [19] Lata. H., Garg V.K., et coll. "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", *Desalination*, 219, 250– 261 (2008).
- [20] Slasli Mohammed Abdel bassat. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Université de NEUCHÂTEL. P. 9-10-11-17-18-20-21-22, 2002.
- [21] L.J.Thenard, 1836 « Traité de chimie élémentaire, théorique et pratique », Crochard, Libraire-éditeur, T2, V2
- [22] H. Girault, 2007« Electrochimie physique et analytique », presses polytechniques et universitaires Romandes.

[23] M.R. Lasheen, I.Y. El-Sherif, et coll.«Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics», Desalination and Water Treatment,1-10

[24] A.M.Aljeboree, A.F. Alkaim, et coll « Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconuthuskbased activated carbon», Desalination and Water Treatment,p: 1-12

Chapitre IV

Matériels et Méthodes
de
caractérisation

IV .1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons tous les réactifs, méthodes de caractérisation et aussi les protocoles expérimentaux.

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. 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'IR et FRX.

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

IV.2.Réactifs et produits utilisés

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

Tableau IV. 1 : Les réactifs utilisés

Réactifs	Formules brute	Fournisseur
Vert de malachite	$C_{23}H_{25}ClN_2$	biochem
Acide chlorhydrique	HCl	Reidel-dehaen Reidel-de haenAG.D- 3016 Seelze107104
Hydroxyde de sodium	NaOH	biochem
Chlorure de sodium	NaCl	TM.MEDIA
L'eau oxygénée	H_2O_2	foryoulab
CTAB	$[(CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3] Br$	Panreac Appllichem A0805,0500

IV.2.1.Appareils et instruments utilisés

- Balance analytique électronique
- Agitateur magnétique (IKAMAG RCT)
- Agitateur mécanique (Heidolph RZR 2020)
- Centrifugeuse (SIGMA)
- Etuve de séchage (memmert)

IV.3 Préparation des matériaux

Nous avons utilisé dans notre travail le bentonite des sédiments de Roussel, Hammam Boughrara (Maghnia situé à l'Ouest d'Algérie)

IV.3.1 Purification de la bentonite brute

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

IV.3.1.1 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 (Montmorillonite) se trouvant dans la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$, la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivante :

- Dispersion d'une masse de 40g de bentonite brute naturelle dans un volume de 4 L d'eau distillée sous agitation magnétique (250tr/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 (à l'abri de l'humidité)

IV.3.2 Préparation de l'argile sodée

IV.3.2.1 Epuration chimique de l'argile

IV.3.2.1.1 Lavage avec HCl

Pour éliminer les carbonates nous passons aux étapes suivantes :

- 10 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est émergées dans 50 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 .

IV.3.2.1.2 Lavage avec H_2O_2

Pour éliminer les matières organiques nous passons aux étapes suivantes :

- L'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 200mL 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. Argile intercalée par CTAB (intercalation)

Dans notre travail, nous avons préparé une solution pontant à base de CTAB. Dans un bécher contenant 100 mL de solution de CTAB et sous agitation, ajoutant progressivement 4g d'argile sodé à température 65-70°C pendant 4 heures. La suspension est mise sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. Après la centrifugation, le précipité obtenu séché, broyé et tamisé.

IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux

IV.4.1 Spectrométrie de Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

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 X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [1].



Figure IV.1 : Appareil d'analyse fluorescence X (XRF)

IV.4.2. spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles (en complément d'autres méthodes, la RMN et la spectrométrie de masse). En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Le proche infrarouge peut être utilisé pour déterminer la teneur en lipides d'aliments ou d'animaux vivants (ex: saumon atlantique d'élevage vivant) par une technique non destructive [2].

L'infrarouge moyen contient des transitions entre les états de vibration de nombreuses molécules.

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR Impact 4000 de Nicolet sur des échantillons pastillés de l'alumine activée, l'argile et l'hydroxyapatite à l'aide d'une presse dans du bromure de Potassium (KBr) à raison de 2 mg de produit pour 300 mg de KBr. L'enregistrement est réalisé dans le domaine de nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1} [3].



Figure IV.2 : Appareil d'analyse IR.

IV.4.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique basée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [4].

Elle permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [5].



Figure IV.3: Appareil de spectrophotomètre UV-Visible

L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes.

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C$$

$A(\lambda)$: Absorbance.

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

L : épaisseur de la cuve [cm].

I_0 : intensité incidente.

I : Intensité transmise.

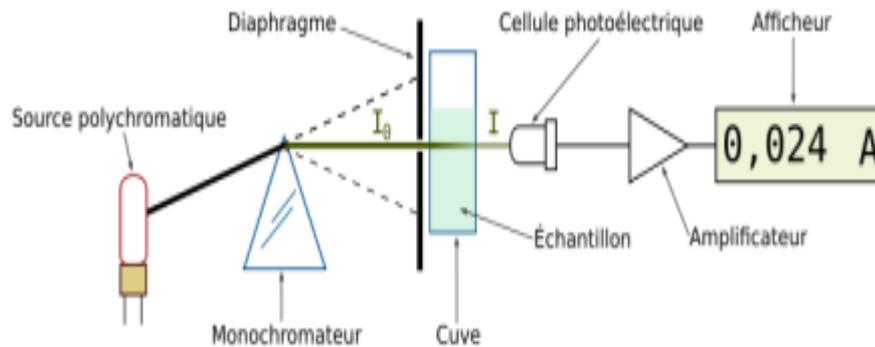


Figure IV.4 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

IV.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (catalyseurs [6,7], minéraux, métaux, céramiques [8], polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés, semi-conducteurs [9]), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres) ; toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) [10,11], alliages [12,13] ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

Nous préparons l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Nous envoyons des rayons

X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.



Figure IV.2 : Diffractomètre

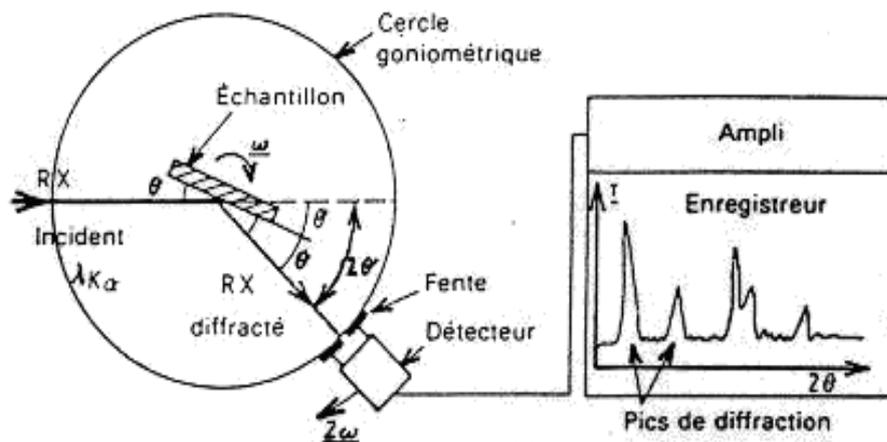


Figure IV.3 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

IV.5 Protocole expérimentale d'adsorption du colorant

IV.5.1. Préparation des solutions de colorant

Nous avons préparé une solution mère de concentration de 27.81 mg/L du colorant vert malachite par dissolution de 0.0139 g de colorant dans un volume précis de 500 mL d'eau distillée pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de colorant sur les différents adsorbants.

IV.5.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max})

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution d'une solution mère en colorant (VM) de 27.81 mg/L. Pour cela, nous avons choisi 7 solutions de concentration différentes. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de (400-800 nm) nous ont permis de déduire λ_{\max} du colorant VM, afin d'élaborer la courbe de balayage qui est représentée dans la partie résultats et discussion.

IV.5.3. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (27.81 mg/L) pour établir la courbe d'étalonnage.

IV.5.4. Cinétiques d'adsorption du vert malachite

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

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre le colorant VM et les différents adsorbants d'argile de Maghnia (brute, sodée et pontée par le CTAB), nous avons procédé comme suit : 0.05 g d'adsorbant sont mis en contact avec 10 mL d'une solution de colorant à 27.81 mg/L. Les expériences d'adsorption ont été suivies de 0 à 120 minutes pour les systèmes des différents adsorbants respectivement. En plus la vitesse d'agitation est estimée de 400 tours/min pour toutes les expériences.

IV.5.5. Influence de la masse

Une concentration de 27.81 mg/L en colorant avec un volume de 10 mL sont mis en contact avec 0.05 g d'adsorbant. La masse d'adsorbant a été varié entre 0.01 ,0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1 et 0.15 g. L'adsorption du colorant, a été suivie pour seulement trois types d'adsorbant (argile brute, sodée, pontée de CTAB).

IV.5.6. Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2, 3, 4, 5, 8 et 9. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.05 g (argiles brutes, sodées et pontée par CTAB) à 10 mL de la solution du VM (10 mL, 27.81 mg/L à température constante 25 °C). Le pH du système eaux colorées - argile a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl(0.1M) ou de NaOH(0.1M) pour acidifier et basifier le milieu.

IV.5.7. Influence de Température

Une concentration de 27.81 mg/L en colorant avec un volume de 10 mL sont mis en contact avec 0.05 g d'adsorbant. La température des solutions a été variée entre 10 ,20 ,30 ,40 ,60°C. Pendant 30 min pour Bent-B, Bent-Na et 45 min pour Bent-C

IV.5.8. Effet de la concentration initiale en adsorbât

0.05 g d'argile (brute, sodée ou pontée de CTAB) ont été ajoutés à 10 mL de chacune des sept solutions du VM dont la concentration initiale en adsorbât (VM) est de 0.92, 9.27, 27.81, 35, 44, 92 mg/L.

IV.5.9. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée

Le calcul du rendement (R%) de la décoloration en utilisant l'équation suivante :

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

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

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

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

C_0 : les concentrations initiale (mg/L)

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

V : le volume de la solution (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

IV.6 conclusion

Dans ce chapitre, nous avons expliqué la préparation de différente argile (brute, sodée et pontée) et également discuté le protocole expérimental de l'étude d'adsorption du colorant (VM). Ainsi une description des techniques d'analyse des matériaux et d'adsorption (IR, DRX, FRX et UV-Vis).

Références

- [1] R. Jenkins, Fluorescence spectrometry 2nd ed., New York, Wiley-Interscience, (1999).
- [2] Solberg C. *, Saugen E. et coll. Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques ; Department of Fisheries and Natural Science, Bodo Regional University, N-8049 Bodo, Norway ; Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, Vol. 83,p. 692-696
- [3] Lakhache Sofiane . (2017). Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée. Mémoire de master, Université Dr Moulay Tahar – Saïda –
- [4] Yahiaoui N., Mémoire de magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [5] Nicolas Lévy. Article rédigé par Antoine Eloi (Professeur Agrégé de Chimie en Classes Préparatoires BCPST),(Responsable Editorial de Culture Sciences-Chimie).
- [6] J. Catal « Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTenb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid », vol. 285, 2012, p. 48-60
- [7] « The reaction network in propane oxidation over phase-pure MoVTenb M1 oxide catalysts », Journal of Catalysis, vol. 311, 2014, p. 369
- [8] M. Aissat, S. Hamouda, et coll,« Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin », Cerâmica, vol. 65, n° 376, décembre 2019, p. 554–561(ISSN 0366-6913, DOI 10.1590/0366-69132019653762671
- [9] José R. Fermin, Carlos Durante Rincón, et coll, « Microstructural Analysis of AgIn5VI8 (VI: S, Se, Te) Ternary Semiconductors by X-Ray Diffraction », Materials Research, vol. 22, n° 5, 00/2019 (ISSN 1516-1439, DOI 10.1590/1980-5373-mr-2019-0752
- [10] Marcos Alves Fontes, Vladimir Henrique Baggio Scheid, et coll, « morphology of the DIN 100Cr6 Case hardened steel after plasma nitrocarburizing process », Materials Research, vol. 22, n° 3, 00/2019

[11] Fu Han-guang, Yang Yong-wei, et coll, « Effect of Quenching Process on Microstructure and performance of High-Boron High-Speed Steel », Matéria (Rio de Janeiro), vol. 24, n° 3,00/2019

[12] Gerson Yoshinobu Iwamoto, Christiane de Arruda Rodrigues, et coll, « New Peritectoid Reaction Identified at the MnSb Alloy », Materials Research, vol. 22, 00/2019

[13]Yajing Zhang, Wuxian Peng, et coll, « Effect of Ca Content on Properties of Extruded Mg-3Zn-0.5Sr-xCa Alloys for Medical Applications », Materials Research, vol. 22, 00/2019

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1.Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le protocole expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du colorant (Vert Malachite) comme polluant organique, sur les argiles de Maghnia à l'état brut ou après purification et pontage (Bent-B, Bent-Na, Bent-C) respectivement.

Nous commençons tout d'abord par caractériser les argiles par les différentes techniques telle que : DRX, IR et FRX.

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

V.2.Caractérisation des matériaux

V.2.1.Analyse chimique par Fluorescence X

La comparaison des valeurs de la composition chimique de deux argiles brute et sodée est montrée dans le tableau IV.1.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs prédominants dans nos argiles brute et sodée. 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 plus marqué dans le cas de l'argile sodée (4,84 %) par rapport à celui de l'argile brute, cela est dû à la bonne homoionisation sodique par NaCl lors de la purification.

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

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

V.2.2. Caractérisation des matériaux par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR pour la montmorillonite brute, sodée et intercalée par le CTAB sont représentés sur la figure V.1:

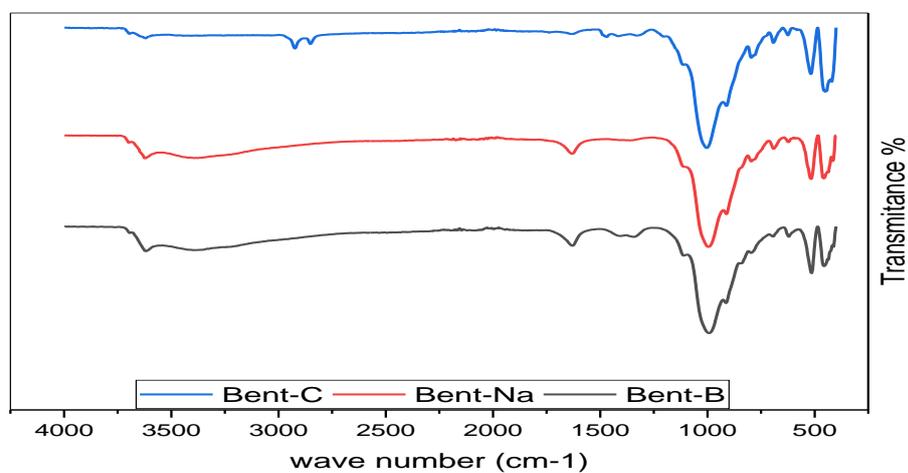
**Figure V.1** : spectre d'infrarouge de Bent-B, Bent-Na et Bent-C.

Tableau V.2: les principales bandes caractéristiques d'IR pour Bent-B et Bent-Na

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
992-1200	Si-O
1630.50-1700	O-H
3397.20-3750	O-H
400-600	Si-O-Al, Si-O-Mg, Si-O-Fe.

V.2.2.1 Interprétation des résultats de Bent-B et Bent-Na

Les figures V.1 représentent la superposition des spectres d'infrarouge de la bentonite brute, sodée et pontée au CTAB.

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

La bande intense située entre 992-1200 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée (Bent-Na), elle est située vers 1030 cm⁻¹ entre 1115 et 1020 cm⁻¹.

Les bandes situées entre 400 et 600 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe.

Les bandes d'absorption situées dans 3397.20-3750 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 1630,50-1700 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.

Tableau V.3: les principales bandes caractéristiques d'IR pour Bent-CTAB

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1002.86	Si-O
2851	CH ₂ -CH ₃
2923	CH ₃ -N
400-600	Si-O-Al, Si-O-Mg, Si-O-Fe

V.2.2.2 Interprétation des résultats des argiles Bent-Na et Bent-C

La superposition des argiles brute et sodée (Bent-B et Bent-Na) révèle la disparition de certaines bandes d'absorption de l'argile sodée après la purification principalement située à 1460 cm^{-1} caractéristique des carbonates en tant qu'impuretés. Un affinement de la bande de déformation situé vers 1062 cm^{-1} est marquée, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O de l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle suite à purification de notre argile brute (Bent-B). Nous observons en outre une diminution de l'intensité du pic à 3630 cm^{-1} et les bandes d'élongation du massif localisée entre 3382.3 cm^{-1} et 3401.51 cm^{-1} .

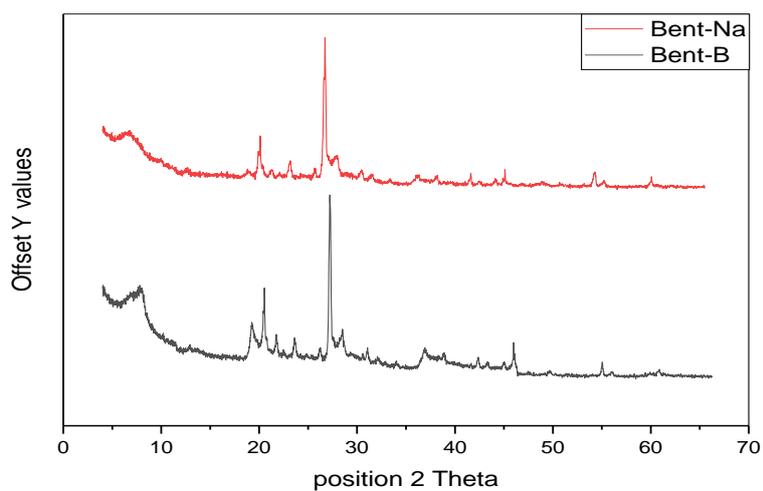
Pour l'argile intercalée par le CTAB, nous constatons l'apparition de nouvelles bandes intenses observées à $2851,11\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et à $2923,49\text{ cm}^{-1}$ caractérise la présence de $\text{CH}_3\text{-N}$. En plus, la bande située à $1002,86\text{ cm}^{-1}$ correspond à la liaison Si-O.

L'apparition et la présence de nouvelles bandes intenses observées à $2851,11\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et à $2923,49\text{ cm}^{-1}$ caractérise la présence de $\text{CH}_3\text{-N}$.révèlent un changement des propriétés de la surface de l'argile pontée (Bent-C) [1] Cela permet de confirmer que le tensioactif CTAB est bien intercalé dans l'espace interfoliaire de l'argile sodée (Bent-Na).

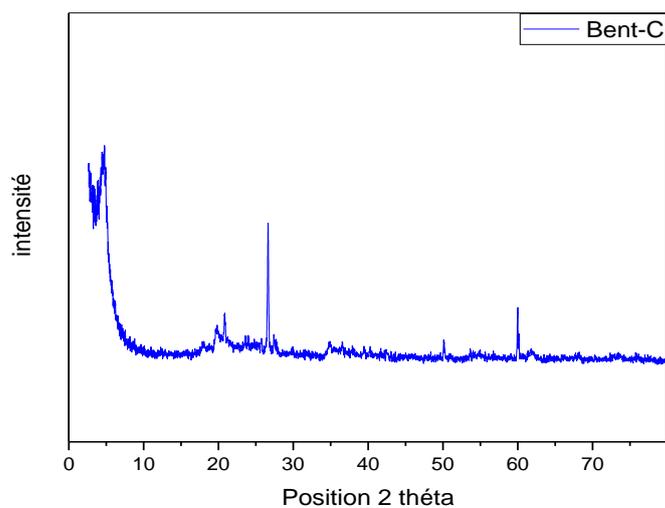
V.2.3. Caractérisation des matériaux par Diffraction Rayon X (DRX)

Les diffractomètres des argiles brute (Bent-B), sodée (Bent-B), pontée (Bent-C) sont illustrées dans les figures (V.2et V.3.).

L'examen de ces diffractogrammes montre la bonne purification de l'argile puisque nous constatons les impuretés éliminées en grande majorité lors de la purification tels que le quartz $3,49\text{ \AA}$, la calcite $3,29\text{ \AA}$ et la cristobalite $3,88\text{ \AA}$, Nous observons en outre qu'il y a augmentation de la distance basale correspond à la Montmorillonite pour l'argile sodée par rapport l'argile brute de $11,39\text{ \AA}$ à $13,66\text{ \AA}$. Cette augmentation est due à la bonne homoionisation de notre argile et par la suite à l'échange de cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ par les ions Na^+ qui sont plus petits [2]. Les résultats montrent à la fois des élargissements interfoliaires avec une augmentation considérable de la distance basale pour la montmorillonite intercalée par le tensioactif (CTAB) de $13,66$ à $18,45\text{ \AA}$.



FigureV.2: Diffractogrammes des argiles brute Bent-B et sodée Bent-Na



FigureV.3: Diffractogramme de l'argile pontée Bent-C

V.3. Procédure de dosage

V.3.1. Détermination de λ_{\max}

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

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

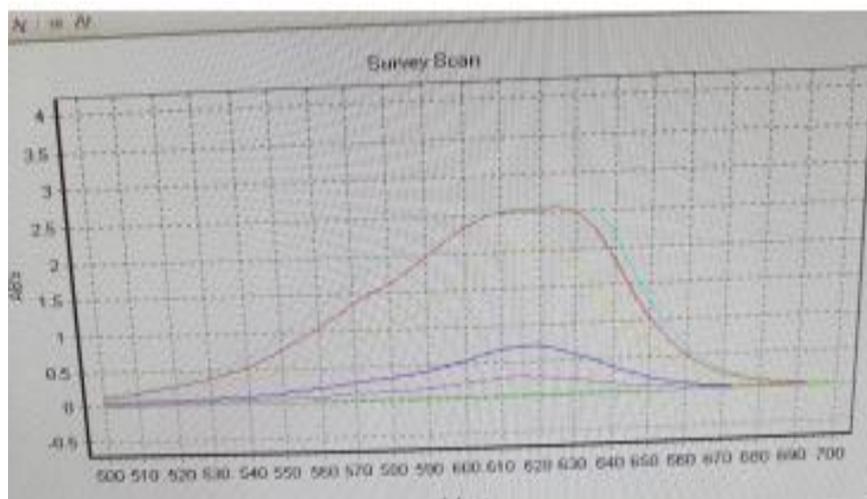


Figure V.4: Détermination de λ_{\max} de la verte malachite

V.3.2. 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 ($\lambda=620\text{nm}$), 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.

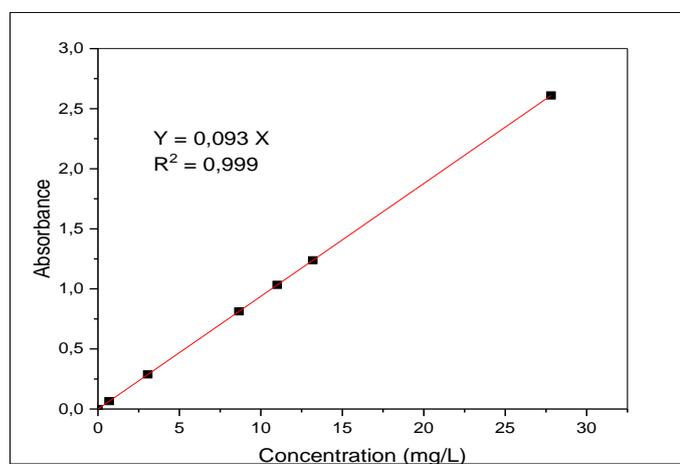


Figure V.5 : Courbe d'étalonnage du Colorant Vert Malachite.

V.4 L'étude de l'adsorption

V.4.1 Effet de temps d'agitation

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

Les cinétique des réactions sont suivies à température ambiante pour un temps variable de 0 min à 120 min et une masse constante d'adsorbant ($m=0.05\text{g}$) en solution de concentration initiale $C=27.81\text{mg/L}$ du colorant (VM). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.6.

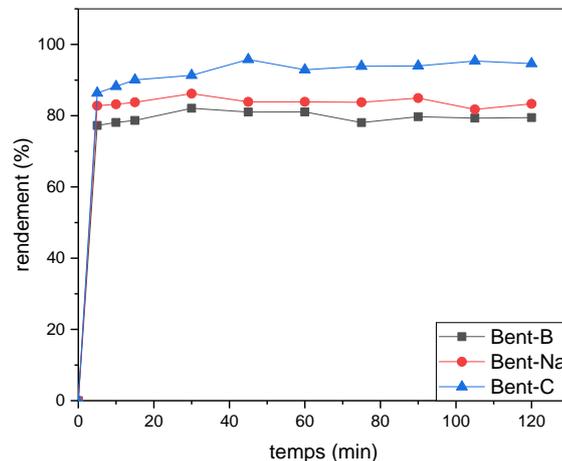


Figure V.6 : Effet de temps sur l'adsorption du vert malachite par (Bent-B), (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81\text{ mg/L}$, $V=10\text{ mL}$, $m=0.05\text{g}$, $\text{pH}_i=4$

La figure V.6 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 95.79% et avec une capacité d'adsorption de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,32 mg/g pour Bent-B, Bent-Na et Bent-C respectivement.

Le temps nécessaire pour une décoloration maximale est de 30 min pour l'argile sodée et brute (Bent-Na et Bent-B) et de 45 min pour l'argile pontée (Bent-C). Ce temps de contact adsorbant-adsorbât est fixé pour la suite des expérimentations.

Tableau. V.4. Comparaison de la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre (q_e) du colorant VM avec différents adsorbants.

Adsorbants	q_e (mg/g)	Références
<i>Bentonite/CTAB</i>	16.04	[3]
perles de chitosan	8.07-0.24	[4]
Bentonite Al/CTAB	125	[5]
Charbon actif	509	[6]
coquilles de pomme en bois (WAS)	80.645	[7]

V.4.2 Effet de masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses d'adsorbant. Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact d'une 30 min pour Bent-B, Bent-Na et 45min pour Bent-C. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V.7

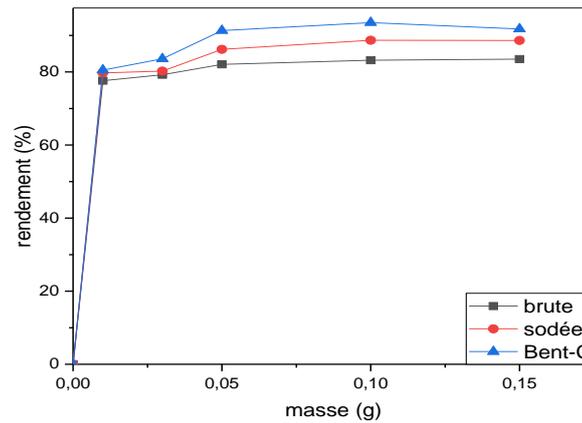


Figure V.7: L'adsorption du colorant VM par différents de masses (Bent-B), (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81\text{mg/L}$, $V=10\text{mL}$, $\text{pHi}= 4$

D'après les figures ci-dessus nous remarquons : une augmentation de l'adsorption du VM en fonction de la masse du support ajouté dans le milieu réactionnel. Puis il se stabilise pour des masses supérieures à 0.1 g.

L'argile pontée (Bent-C) a un bon rendement de rétention de 95 % comparant avec l'argile brute et sodée (Bent-B et Bent-Na).

V.4.3 Effet de concentration

La concentration initiale du colorant ($C_i=27.81\text{ mg/L}$). Dans le but d'étudier son effet sous les concentrations initiales opératoires suivante: (0.92, 9.27, 27.81, 35, 44, 92 mg/L) à température ambiante fixée pendant un temps de contact d'une 30 minute. Les résultats obtenus sont représentés ci-dessous sur la figure V.8.

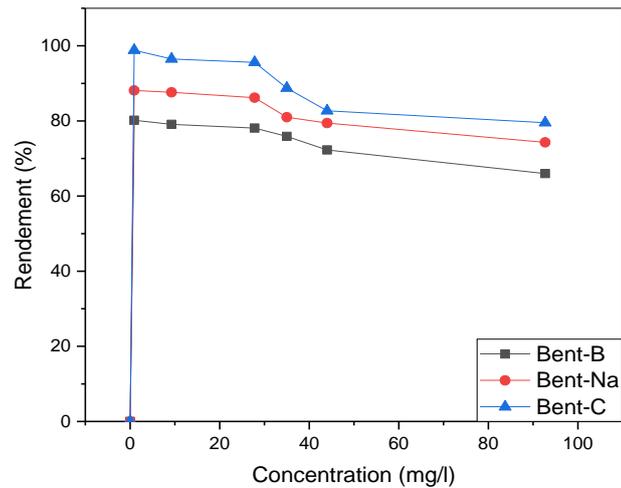


Figure V.8: Effet de la concentration (Bent-B, Bent-Na et Bent-C) sur l'évolution du rendement d'élimination et à température ambiante $C_i=27.81$ mg/L, $V=10$ mL, $m=0.05$ g, $pH_i=4$

La figure V.8 montre que le rendement d'adsorption du VM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât, puis diminue légèrement.

Ça explique 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.4.4 Effet de température

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

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant VM 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 (10, 20, 30, 40 et 60 °C).

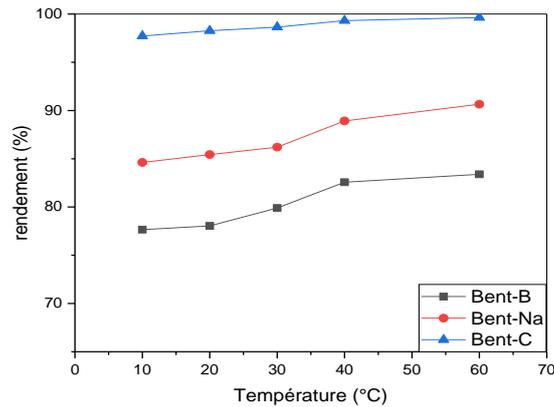


Figure V.9 : L'adsorption du VM par différents de température de (Bent-B), (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81\text{mg/L}$, $V=10\text{mL}$, $\text{pH}_i=4$

Dans la figure V.9, nous remarquons que le rendement d'adsorption du VM sur les différents types d'argiles augmente avec la croissance de la température. Le taux d'adsorption est plus marqué avec l'argile pontée à un rendement dépasse 95%.

V.4.5 Effet du pH de la solution

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

Pour cela, nous avons étudié l'élimination du colorant en fonction du pH du milieu de 2 à 9 (la figure V.10), en ajoutant du HCl (0,1 M) ou du NaOH (0,1 M) afin de s'adapter à la valeur souhaitée.

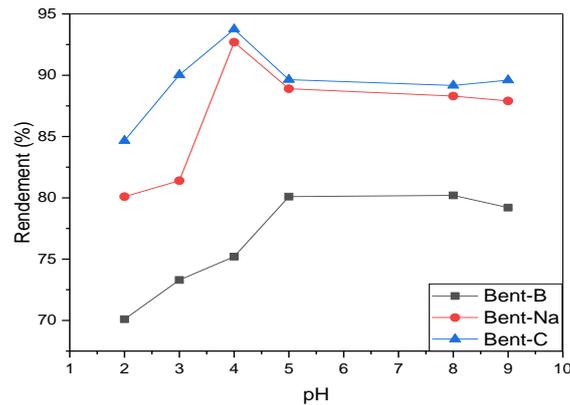


Figure V.10 : Influence du pH sur l'adsorption du VM sur l'argile (Bent-B) et (Bent-Na) et (Bent-C) et à température ambiante $C_i=27.81\text{mg/L}$, $V=10\text{ mL}$, $m=0.05\text{g}$

Les figures précitées permettent de faire les constatations suivantes :

- ❖ L'influence du pH est plus marquante pour l'argile pontée (Bent-C).
- ❖ Le maximum d'adsorption est atteint à pH 4 pour les trois adsorbants.
- ❖ La quantité adsorbée est plus importante dans un milieu acide.
- ❖ L'efficacité d'adsorption diminue considérablement à des pH basiques.

V.4.6 Etude thermodynamique

Pour déterminer les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$, l'entropie $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ et l'enthalpie libre $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$), pour l'adsorption du VM par l'argile bentonite en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kc$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\ln Kc = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$Kc = \frac{C_0 - C_e}{C_e}$$

Les paramètres thermodynamiques : $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ et $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ sont déterminées graphiquement en portant $\ln Kc$ en fonction de l'inverse de la température du milieu (Fig V.11).

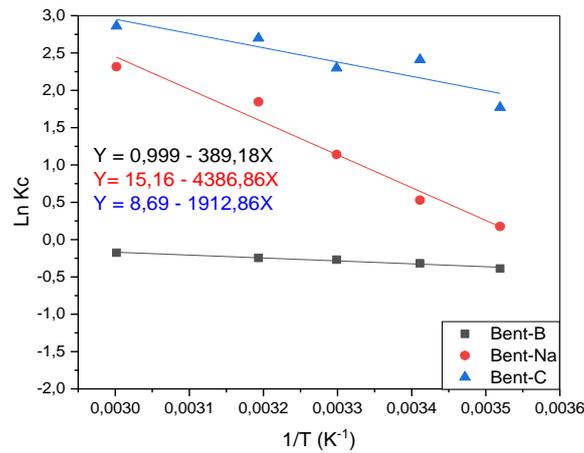


Figure V.11 : Ln Kc en fonction de l'inverse de la température du milieu des trois argiles.

Nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation (voir la figure V.11). Les valeurs calculées de ΔH°_{ads} , ΔS°_{ads} et ΔG°_{ads} sont résumées dans le Tableau V.4

Tableau V.5 : Paramètres thermodynamiques

	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)				
			283.15	293.15	303.15	313.15	333.15
T			283.15	293.15	303.15	313.15	333.15
Mont-B	-0.230	0.00012	-0.263	-0.265	-0.266	-0.267	-0.269
Mont-Na	-0.527	0.0018	-1.036	-1.054	-1.072	-1.090	-1.126
Mont-C	-0.230	0.001	-0.513	-0.523	-0.533	-0.543	-0.563

L'analyse des résultats du tableau .V. 8 montre que le processus d'adsorption du colorant cationique VM sur les trois adsorbants Bent-B, Bent-Na et Bent-C se fait avec spontanéité et faisabilité puisque les valeurs de l'énergie libre ΔG_{ads} sont inférieures à 0 ($\Delta G_{ads} < 0$). Les faibles valeurs trouvées de la chaleur d'adsorption ($\Delta H_{ads} < 40$) suggèrent que l'adsorption du VM sur les trois argiles est une adsorption non spécifique de nature physique. En plus, les valeurs d'entropie ΔS_{ads} sont positives

faibles proche de zéro, entraînant une mobilité accrue des espèces adsorbées au voisinage des surfaces du matériau.

V.4.7 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Cette étape de l'étude rend compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre [5].

V.4.7.1 Modèle de Langmuir

La linéarité de la courbe $1/q_e = f(1/C_e)$ montre que le phénomène est bien régi par une isotherme de type Langmuir ce qui permet de déduire la capacité maximale d'adsorption q_m et le coefficient K_L

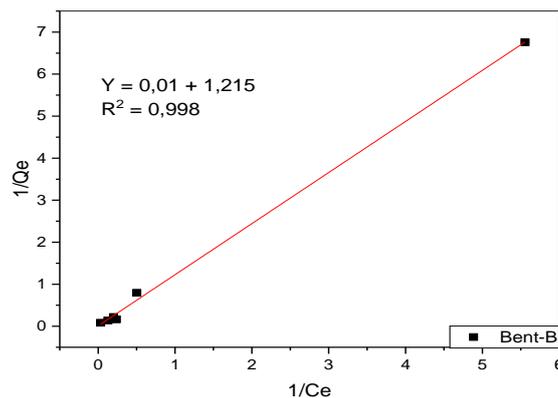


Figure V.12 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile brute

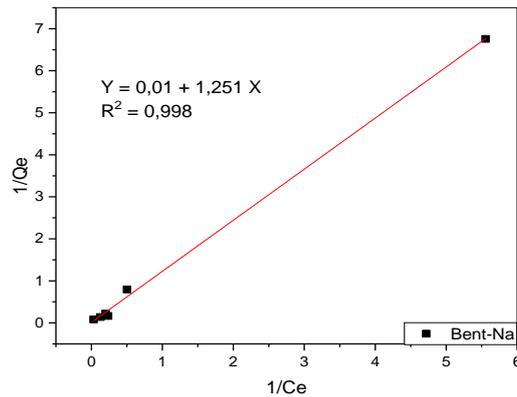


Figure V.13 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.

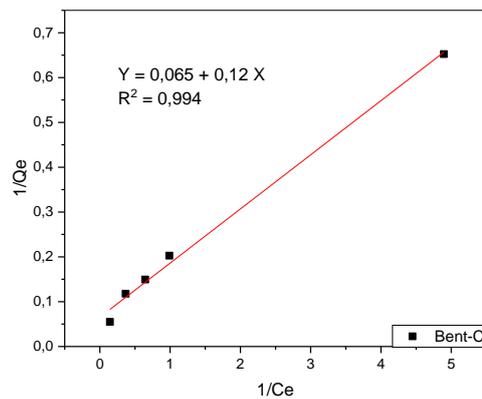


Figure V.14 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.

V.4.7.2 Modèle de Freundlich

Le graphe représentatif de l'équation $\log q_e = f(\log C_e)$.

Dans l'équation de Freundlich, $1/n$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $1/nf$ est égal à l'unité, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Le coefficient d'adsorption K_f traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbant donné.

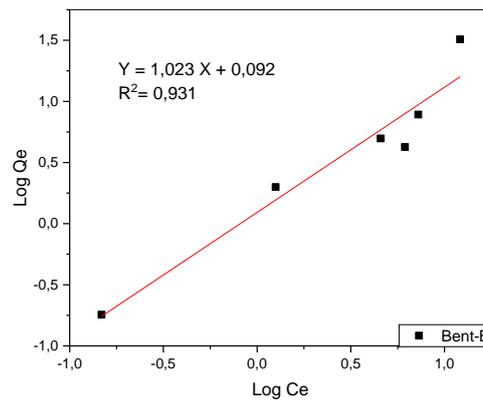


Figure V.15 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile brute.

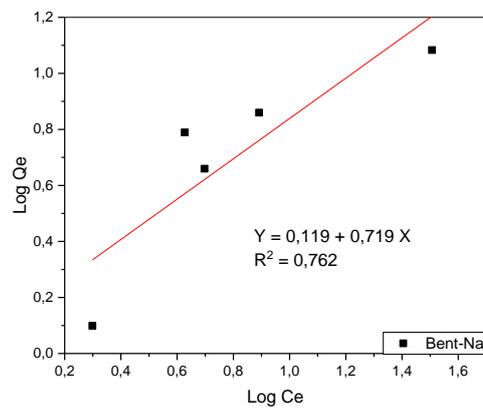


Figure V.16 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile sodée.

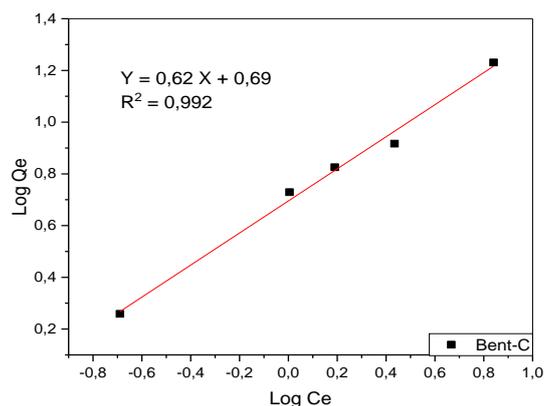


Figure V.17 : Transformées linéaires des isothermes de Freundlich pour l'adsorption du VM sur l'argile pontée.

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 (Bent-B, Bent-Na et Bent-C).

Tableau V.6 : Constantes de Freundlich et de Langmuir

	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_l (L/g)	R^2	N	K_f (L/g)	R^2
Bent-B	0.82	121.95	0.998	4.34	1.09	0.931
Bent-Na	100	0.007	0.998	1.39	1.12	0.762
Bent-C	15.38	0.54	0.994	1.61	1.99	0.992

V.4.8 L'étude cinétique de l'adsorption

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du colorant VM a été étudiée pour trois types de supports (Bent-B, Bent-Na, Bent-C) pour une concentration de 27.81 mg/L soit (3×10^{-5} mol/L), deux modèles cinétiques les plus courants ont été examinés pour les données expérimentales obtenues : pseudo premier ordre, deuxième ordre.

V.4.8.1 Equation du premier pseudo ordre

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

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

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

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - kt$$

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

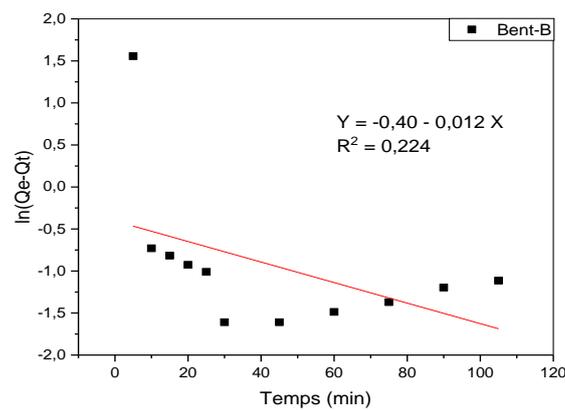


Figure.V.18 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Bent-B du VM

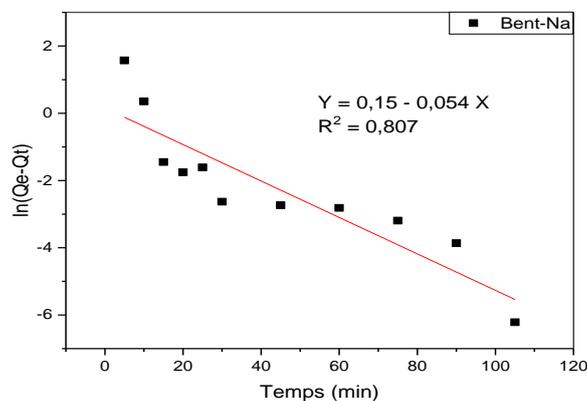
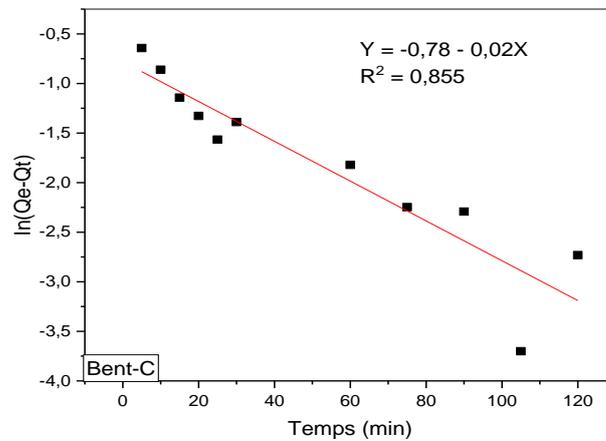


Figure. V.19 : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Bent-Na du VM**Figure V.20** : La cinétique du pseudo ordre 1 d'Bent-C du VM

V.4.8.2 Equation du second pseudo ordre

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

$$\frac{d_{qt}}{d_t} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Après l'intégration, l'équation devient : (t = 0, qt = 0) et (t = t, q = qt)

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) K_2 t$$

La linéarisation de l'équation est :

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

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

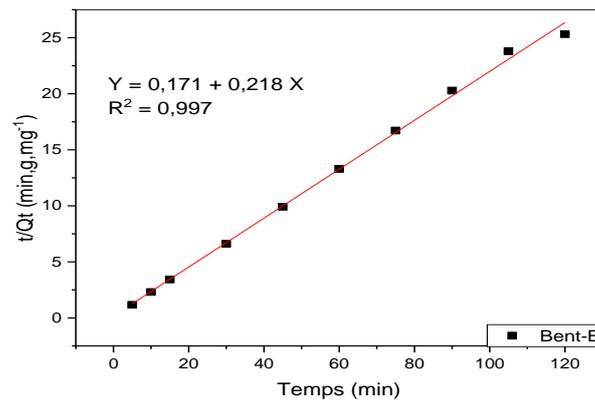


Figure.V.21 : La cinétique du pseudo ordre 2 de (Bent-B), (Bent-Na) et (Bent-C) de VM

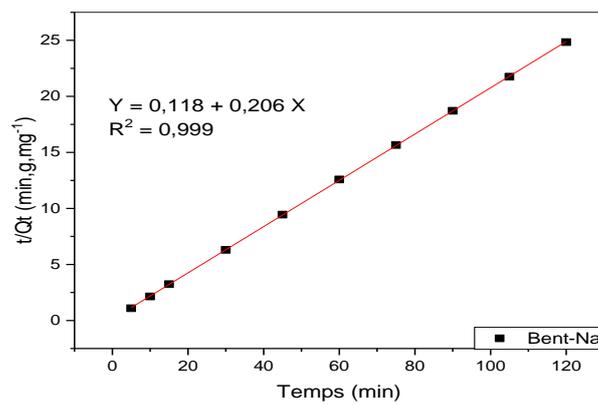


Figure.V.22 : La cinétique du pseudo ordre 2 de (Bent-B) de VM

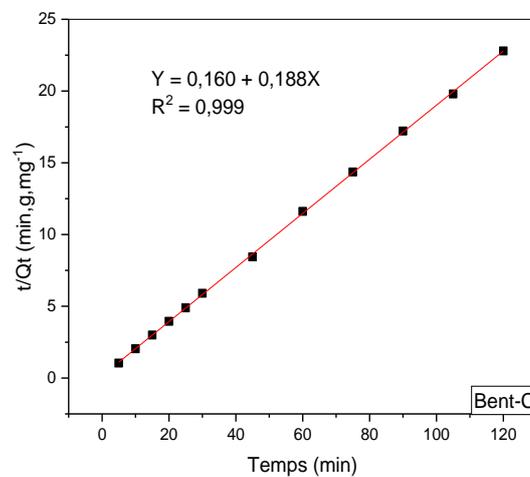


Figure V.23 : La cinétique du pseudo ordre 2 (Bent-C) de VM**Tableau V.7** : Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.

	premier pseudo ordre			second pseudo ordre		
	q_e (mg/g)	K_1	R^2	q_e (mg/g)	K_2	R^2
Bent-B	-1.087	0.012	0.224	4.58	0.27	0.997
Bent-Na	0.407	0.054	0.807	4.85	0.36	0.999
Bent-C	0,458	0.02	0.85	6.25	0.13	0.999

La linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre (voir le tableau V.7), qui confirment que l'adsorption de VM sur les adsorbants (Bent-B, Bent-Na et Bent-C) suit bien une cinétique du pseudo second ordre. Nous pouvons conclure que l'adsorption de ce colorant est de type physique.

V.5 Conclusion

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- Le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 82.09%, 86.2 et 95.79% et avec une capacité d'adsorption de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,32 mg/g pour Bent-B, Bent-Na et Bent-C respectivement.
- Le maximum d'adsorption est atteint à pH 4.5 pour les quatre adsorbants (Nont-b, Nont-Na, Bent-b et Bent-Na).
- L'adsorption est particulièrement favorisée à pH Acide.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2.
- L'isotherme d'adsorption du VM sur les différents types d'argiles suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique.

Référence

- [1] S. Gamoudi, E. Srasra, Adsorption of organic dyes by HDPy⁺- modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption, *Journal of Molecular Structure* 1193 (2019) 522e531
- [2] Kadeche A , Ramdani A, et coll. Preparation, characterization and application of Fe-pillared bentonite to the removal of Coomassie blue dye from aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates* 2020 ; 46 :4986-5008.
- [3] E. Fosso-Kankeu, F. Waanders, et coll, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 27663-27671.
- [4] F. Naseeruteen, N.S.A. Hamid, et coll, *International journal of biological macromolecules* 107 (2018) 1270-1277.
- [5] M. Hedyatullah. *Les colorants synthétiques*. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976
- [6] K.V.Kumar, *J.Hazard.Mater*, B 136 (2006) 197-202
- [7] AM Mandhare, VV Jadhav, et coll. Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent, *Arabian Journal of ...*, 2017 – Elsevier

Conclusion générale

Le principal objectif de cette étude est d'élaborer un nano-composite à base argile/CTAB et l'utiliser pour l'élimination des polluants organiques (Vert de Malachite), présent dans les eaux usées industrielles afin de le comparer avec d'autre type d'argile brute et sodée en milieu aqueux.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

. Les supports solides proposés ont été analysés et caractérisés par différentes méthodes telles que : IR, DRX et FRX.

La valeur du rapport massique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égale à 3.37 et 3.95 dans l'argile brute et l'argile sodée respectivement. Cela s'explique que nos matériau sont une argile de type Montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1).

Le pourcentage dans le Na_2O est plus marqué dans le cas de l'argile sodée (4,84 %) par rapport à celui de l'argile brute, cela est dû à la bonne homoionisation sodique par NaCl lors de la purification.

L'apparition et la présence de nouvelles bandes intenses observées à $2851,11 \text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations des liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ et à $2923,49 \text{ cm}^{-1}$ caractérise la présence de $\text{CH}_3\text{-N}$ révèlent un changement des propriétés de la surface de l'argile pontée (Bent-C). Cela permet de confirmer que le tensioactif CTAB est bien intercalé dans l'espace interfoliaire de l'argile sodée (Bent-Na).

Les résultats de DRX montrent à la fois des élargissements interfoliaires avec une augmentation considérable de la distance basale pour la montmorillonite intercalée par le tensio-actif (CTAB) de $13,66$ à $18,45 \text{ \AA}$.

L'étude d'adsorption du VM par les trois types d'argile 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 :

- La vitesse d'adsorption du colorant (VM) est rapide pour les trois adsorbants (Bent-B, Bent-Na et Bent-C). La capacité de rétention du colorant VM sur l'argile pontée est supérieure à celle de l'argile sodée et l'argile brute.
- Le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 82.09%, 86.2 et 95.79% et avec une capacité d'adsorption de 4,76 mg/g, 5,23 mg/g et 5,32 mg/g pour Bent-B, Bent-Na et Bent-C respectivement.
- Le taux d'élimination du VM augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant en solution aqueuse.
- La quantité du colorant fixée sur l'adsorbant augmente en fonction de la masse de ce dernier.
- 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.
- Cette étude montre que l'argile utilisée Montmorillonite pontée s'avèrent être le bon adsorbant afin d'éliminer le colorant en milieu aqueux.
- L'application du modèle cinétique et isotherme d'équilibre 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 et l'isotherme de Langmuir.
- Les grandeurs thermodynamiques confirment que l'adsorption est un processus spontané et exothermique de type physique.
- Les argiles pontées s'avèrent être un matériau efficace pour l'élimination des colorants cationiques.