



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DR MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

Khelifa ikram narimene&Aziz soumia

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En Chimie Inorganique & l'Environnement

Thème

Contribution à l'étude d'élimination des micropolluants organiques par matériaux argileux

Soutenu le 08/06/2017 devant le jury composé de :

M ^{me} A.Mostefai	Présidente	MAA	<i>Université de Saïda</i>
M ^{me} F.Yahiya cherif	Examinateuse	MCA	<i>Université de Saïda</i>
M ^{me} S. Miloudi	Examinateuse	MAA	<i>Université de Saïda</i>
M ^{me} A. Ramdani	Encadreur	MCA	<i>Université de Saïda</i>

Dédicace :

A mon père qui par sa présence, son sérieux, et ses précieux conseils m'a permis d'arriver là où je suis. Papa qui est toujours là derrière moi, je ne saurais te remercier assez pour tout ce que tu fais pour nous. Tu es le meilleur des exemples. Merci.

A ma maman chérie, qui ne cesse de nous pousser d'avantage, qui s'est sacrifiée pour nous et a toujours su nous épauler et nous soutenir dans nos moments difficiles, j'espère être à la hauteur de tes attentes maman.

A mes sœurs Chahinez Nour El Houda, Cheimaa et Alla qui m'ont beaucoup aidés et soutenu chacune à sa façon, je vous adore chères sœurs.

A ma grande mère Mima qui m'a toujours donné amour, tendresse et affection.

Remerciements

En tout premier lieu, Je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je remercie vivement mon encadrante, madame Ramdani Amina d'avoir accepté d'encadrer ce travail et d'avoir surtout cru au sujet, je la remercie pour sa compréhension, ses encouragements, son soutien moral et scientifique accordé tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également aux membres du jury, pour leur contribution scientifique lors de l'évaluation de ce travail. Qu'ils trouvent ici, en mon nom, ma reconnaissance la plus sincère.

Il me reste à ne pas oublier de remercier tant de personnes, que je ne peux nommer, de peur d'en oublier ; que toutes sachent qu'elles sont bien présentes dans mon esprit et dans mon cœur.

Mlle Khelifa Ikram Narimene

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

« A la famille mazouzi et hadji »

A la bougie qui a éclairci ma vie ma grand-mère.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur ma vie et mon bonheur; maman je t'adore.

A mes tantes, mes exemples éternels, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celles qui se sont toujours sacrifié pour me voir réussir

*A celui qui ma aimé et qui a toujours pensé à mon avenir mon cher papa
« Mohamed »*

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour,

A tous mes oncles et leurs enfants

A mes frères et mes sœurs

A mes nièces et mes neveux

A mon binôme « khlifa narimane ikram » et sa famille

A tous mes aimables collèges d'étude

A tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à mon formation depuis mon premier cycle d'étude jusqu'à la fin des mes études universitaire

A toute ma promotion chimie minérale 2016/2017

Aziz soumia

Remerciements

*Je tiens à remercier tout premièrement **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, aussi nos parent qu'il nous adonnée le soutènement durant toutes ces longues années.*

*Ainsi je tiens également à exprimer mon vif remerciement à mon encadreur **Mm ramdani amina** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils.*

Je tiens à remercier vivement toutes les personnes qui m'ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de chimie qui ont contribué à notre formation.

J'exprime ma gratitude au membre de « jury » pour nous avoir consacré son précieuse tempe.

En fin, je tiens à exprimé ma reconnaissance à tous mes amis et collègues pour le soutien moral et matériel...

Aziz soumia

Abréviations et symboles utilisé

ANC : argile brute

ANa : argile sodée

RC : argile brute

SC : argile sodée

BB : bleu brillant

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

C_t : la concentration instantanée de l'adsorbat (mg/L).

V : le volume de la solution (L).

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

λ : longueur d'onde (nm).

R(%) : rendement.

IV.2.6. Etablissement des isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption des ions fluorures sur AA, ANa et HAP des solutions aqueuses synthétiques des ions fluorures à des concentrations initiales en F^- variables après 1 heure d'agitation sont évaluées par les tracés graphiques des relations $q_e = f(C_e)$. Les courbes obtenues sont illustrées sur la figure IV.17.

Nous constatons sur les graphes exprimant la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre $q_e = f(C_e)$ que l'inflexion observée vers la fin de la première couche prouve une adsorption complémentaire facilitée plus par les interactions adsorbat -couche adsorbée que par l'interaction adsorbat- surface adsorbante. Pour des concentrations en ions F^- inférieurs à 2 mg/l, l'adsorption est maximale sur la première couche des matériaux.

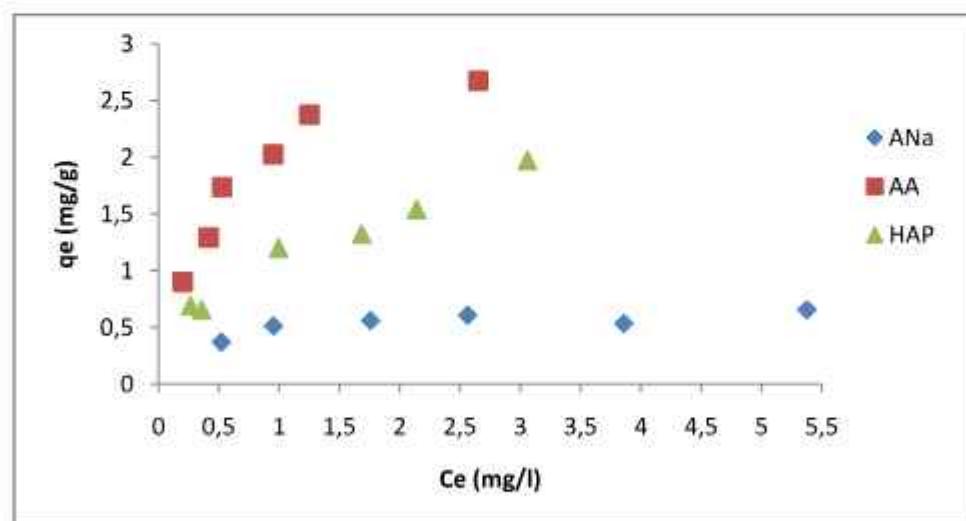


Figure IV.17. Isotherme d'adsorption des ions F^- sur ANa, AA et HAP.

IV.2.6.A. Modèle de Langmuir:

La linéarité de la courbe $I/q_e = f(I/C_e)$ (figure IV.18) montre que le phénomène est bien régi par une isotherme de type Langmuir ce qui permet de calculer la capacité maximale d'adsorption q_m et le coefficient d'affinité K_L .

La bonne régression linéaire obtenue pour le modèle de Langmuir indique que l'on a probablement la formation d'une monocouche sans interactions mutuelles sur des sites localisés dont l'énergie est identique.

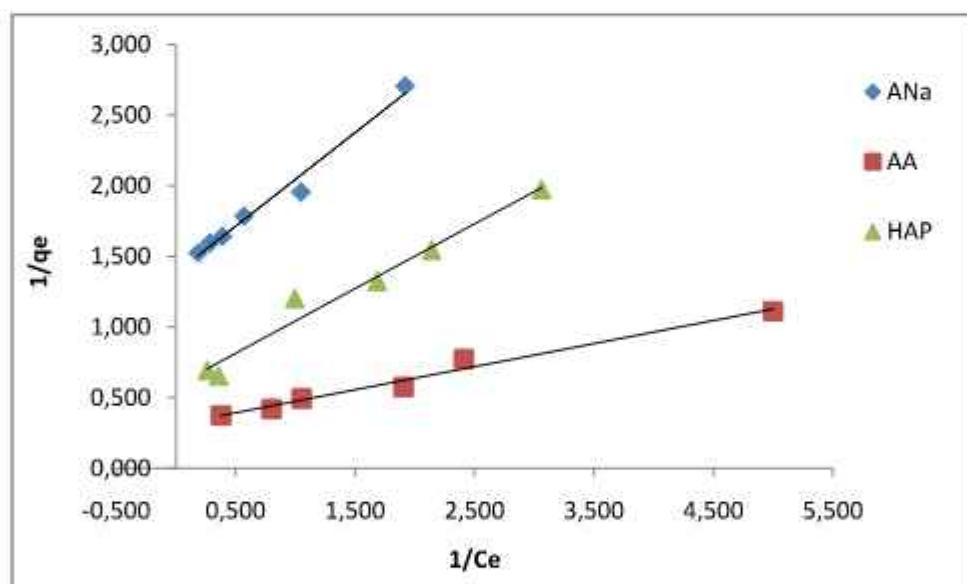


Figure IV.18. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption
des ions F^- sur ANa, AA et HAP.

IV.2.6.B. Modèle de Freundlich:

Le graphe représentatif de l'équation $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ est donné sur la figure IV.18, pour les trois matériaux.

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

A partir des équations de ces droites, nous avons calculé les valeurs des constantes q_m et K_L (modèle de Langmuir) et K_f et $1/nf$ (modèle de Freundlich), relatives aux trois matériaux dont les valeurs sont regroupées dans le tableau IV.1.

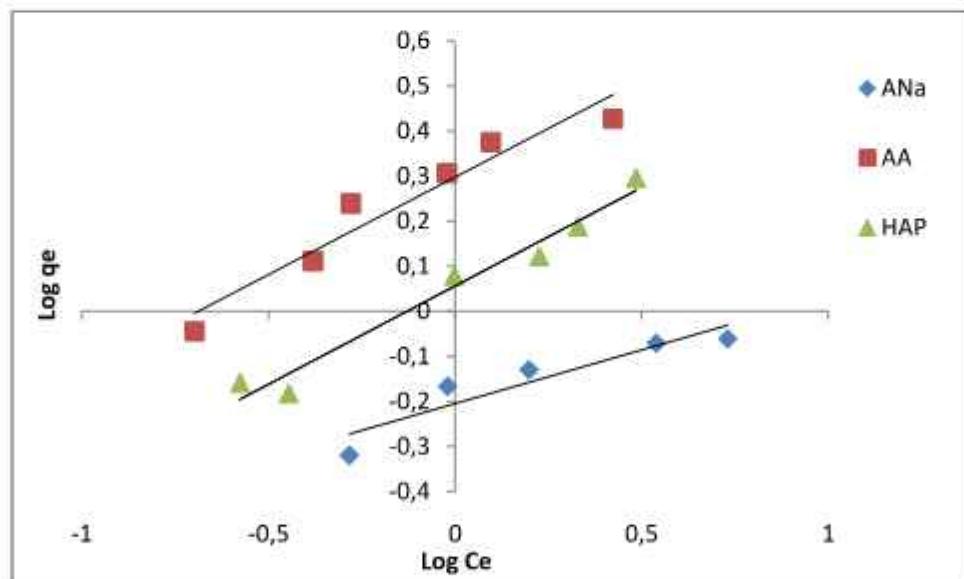


Figure IV.19.Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des ions F⁻ sur ANa, AA et HAP.

Tableau IV. 1. Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich.

Adsorbat	Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
		q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (L/mg)	1/n	R ²
fluorures	AA	3.213	1.908	0.98	1.981	2.313	0.93
	HAP	1.714	1.272	0.975	1.137	2.288	0.96
	Ana	1.513	0.478	0.98	0.627	4.146	0.92

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 des ions F^- sur les adsorbants (AA, HAP et ANa). La valeur de la capacité monomoléculaire q_m est en bon accord avec la valeur expérimentale maximale de la quantité des ions F^- adsorbés. Ceci montre qu'AA, HAP et ANa présentent une grande affinité vis-à-vis des ions F^- .

Lorsque la concentration des ions fluorures augmente à l'équilibre, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximale. L'isotherme présente un palier horizontal c'est à dire qu'une augmentation de la concentration n'apporte aucune adsorption additionnelle. Ce plateau correspond à la formation d'une monocouche des ions fluorures sur la surface des matériaux. Différents travaux [12, 11] ont montré que l'adsorption des ions F^- sur les adsorbants (AA, HAP) suit bien le modèle de Langmuir.

IV.2.7. Etude thermodynamique :

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont calculés à partir des résultats obtenus à différentes températures selon l'équation :

$$\log K_d = \Delta_{\text{ads}}S/2,303.R - \Delta_{\text{ads}}H/2,303.R.T \quad (VI.6)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (VI.7)$$

$$\Delta G = \Delta H_{\text{ads}} - T \cdot \Delta S_{\text{ads}} \quad (VI.8)$$

Avec:

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption $K_d = C_{\text{ad}}/C_e$

ΔS_{ads} et ΔH_{ads} : entropie et enthalpie d'adsorption

ΔG : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue de l'isotherme

C_{ad} et C_e : concentrations adsorbées et résiduelles de F^-

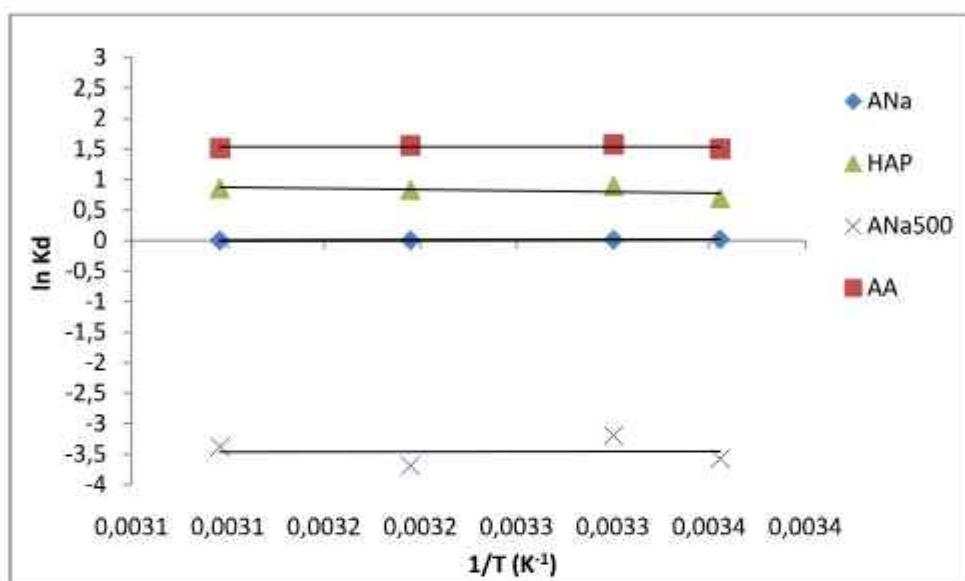


Figure IV.20. Courbe de Log K_d en fonction de $1/T$ pour l'adsorption des ions fluorures sur AA, ANa, HAP et ANa 500 C=2mg/L.

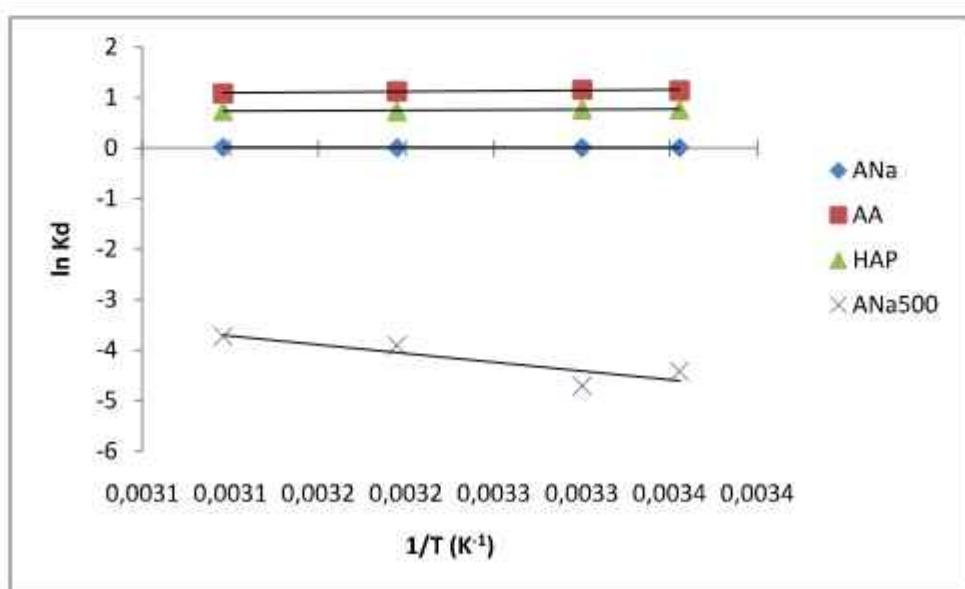


Figure IV.21. Courbe de Log K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption de des ions fluorures sur AA, ANa, HAP et ANa 500 3mg/L.

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ donne une droite dont la pente nous permet de déterminer ΔH_{ads} et l'ordonnée à l'origine ainsi que le calcul de l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} . Les valeurs de la chaleur d'adsorption ΔH_{ads} , de l'entropie ΔS_{ads} , de l'énergie et de la constante d'équilibre K_d sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Valeur des grandeurs thermodynamiques

Adsorbant	adsorbant	Grandeurs thermodynamiques									
		ΔH_{ads} KJ/ K.mol	ΔS_{ads} KJ/mol	ΔG_{ads} (KJ/K.mol)				K_d			
				298K	303K	313K	323K	298K	303K	313K	323K
Fluorures 2mg/L	AA	-0.071	0.012	-3.72	-3.97	-4.059	-4.069	1,5	1.578	1.56	1.515
	ANa	-0.6	0.002	-0.009	-0.04	-0.013	-0.008	0.021	0.016	0.005	0.003
	HAP	-1.04	0.004	-1.73	-2.26	-2.17	-2.254	0.698	0.898	0.834	0.858
	ANa500	-0.346	-0.029	8.86	8.046	9.59	9.079	-3.58	-3.194	-3.68	-3.38
Fluorures	AA	-1.97	0.004	-2.81	-2.91	-2.92	-2.9	1.135	1.155	1.122	1.081

Abréviation

	<i>ANa</i>	-0.79	-0.007	-0.027	-0.018	-0.01	-0.038	0.011	0.007	0.004	0.014
	<i>HAP</i>	-1.22	0.002	-1.81	-1.95	-1.907	-1.98	0.765	0.774	0.733	0.737
	<i>ANa500</i>	28.68	0.058	10.95	11.68	10.18	10.01	-4.42	-4.71	-3.91	3.73

Les données du tableau **IV.2**, permettent de montrer que :

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les matériaux adsorbants (AA, ANa, HA et ANa500) se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$). Les valeurs négatives de ΔH_{ads} , montrent que les réactions sont exothermiques. On remarque que les valeurs d'entropie sont faibles proches de zéro, entraînant une mobilité accrue des espèces adsorbées au voisinage des surfaces des matériaux. Les processus d'adsorption sont en général des processus exothermiques car ils s'accompagnent d'un dégagement de la chaleur et le ΔH_{ads} de la réaction est négatif.

Lorsque le soluté s'adsorbe sur une couche adsorbée de la réaction (**IV.8**), il s'en suit que le processus (**IV.8**) est spontané et que ΔG est une valeur négative; la valeur ΔH étant négative et supérieure à $T\Delta S$.

D'après les données du tableau (IV.2), Les valeurs obtenues pour la chaleur d'adsorption sont inférieures à 40 KJ/K.mol. Elles indiquent que l'adsorption est de type physique. Ces valeurs impliquent que l'adsorption des ions fluorures est une adsorption non spécifique pour les surfaces des matériaux adsorbants. Les valeurs de ΔH_{ads} confirment un processus d'adsorption exothermique. Les valeurs négatives de l'énergie libre ΔG indiquent le caractère spontané de l'adsorption.

Enfin, il ressort des remarques précédentes que l'adsorption des ions fluorures sur les deux argiles est un processus physique caractérisé par sa réversibilité, par la

rapidité de l'équilibre et par la liberté dont disposent les ions pour couvrir toute la surface et non pas seulement des sites particuliers.

IV.2.8. Modélisation des cinétiques de fixation des ions fluorures sur les adsorbants (AA, ANa et HAP):

La cinétique d'une réaction s'étudie en suivant l'évolution des concentrations de réactifs et /ou produits dans le temps.

IV.2.8.A. Equation du premier pseudo ordre :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{IV.9})$$

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

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

k₁ : la constante de vitesse.

La cinétique du premier pseudo ordre dépend de la concentration qui peut être évaluée après intégration de l'équation (IV.9) et l'application des conditions aux limites : ($t=0, q_t=0$)

et ($t=t, q=q_t$)

La forme intégrée de l'équation (IV.9) devient :

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{1ad}}{2.303} t \quad (\text{IV.10})$$

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

L'application de l'équation du premier ordre à l'adsorption des ions fluorures sur les matériaux adsorbants AA, ANa et HAP est représentée sur la figure IV.10.

Les constantes de vitesse et les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau IV. 3.

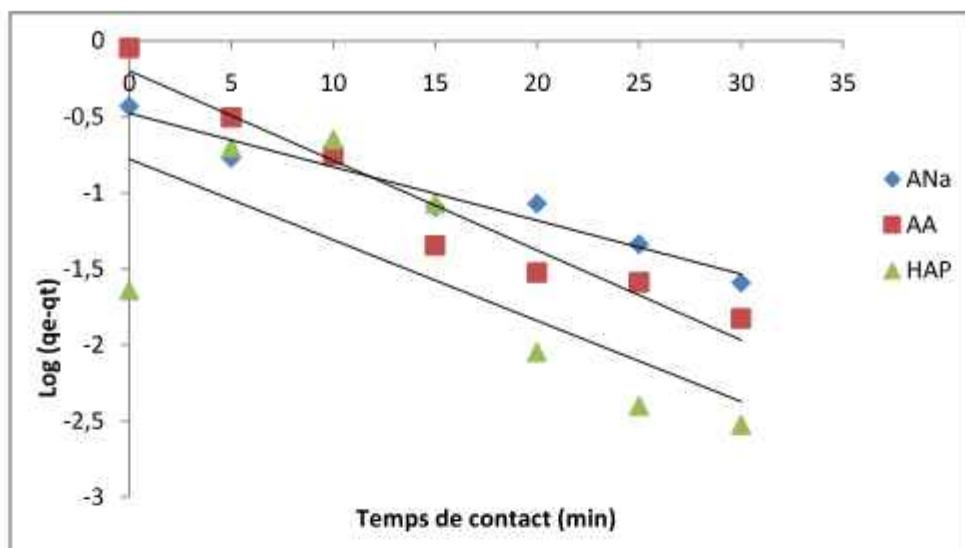


Figure IV.22. La cinétique du pseudo ordre 1 de l'adsorption des ions F⁻ sur l'ANa, A et HAP, C= 2 mg/l.

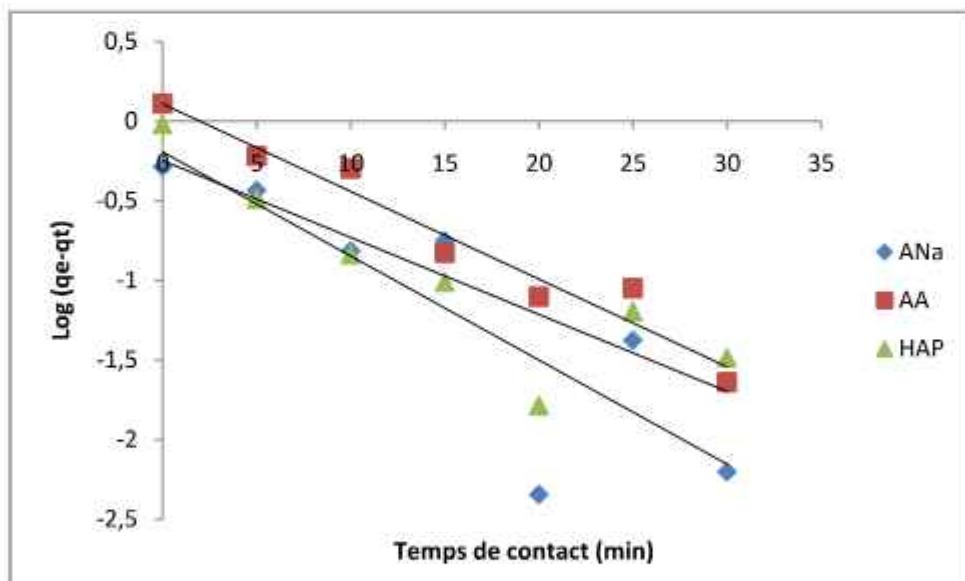


Figure IV.23. La cinétique du pseudo ordre 1 de l'adsorption des ions F⁻ sur l'ANa, A et HAP, C= 3 mg/l.

IV.2.8.B. Equation du second pseudo ordre :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (IV.11)$$

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

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

K₂: la constante de vitesse

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

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

La forme intégrée de l'équation (IV.11) devient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left(\frac{1}{q_e} \right) + k_2 t \quad (IV.12)$$

La linéarisation de l'équation (IV.12) est :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2} q_e^2 \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (IV.13)$$

Nos résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du deuxième ordre (**IV.13**). En traçant le graphe $t/q_t = f(t)$, la **figure IV.12** montre une variation linéaire pour l'adsorption des ions fluorures sur les deux argiles.

Les constantes de vitesse k_2 et la quantité d'adsorption à l'équilibre q_e sont calculées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine et sont rassemblées dans le tableau IV. 3.

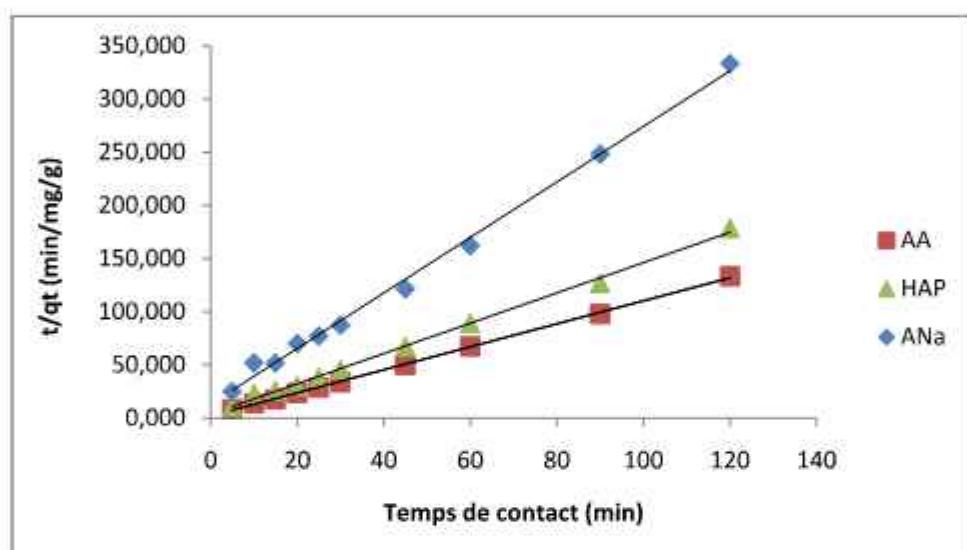


Figure IV.24. La cinétique de pseudo ordre 2 de l'adsorption

des ions F^- sur l'ANa, A et HAP, $C = 2 \text{ mg/l}$.

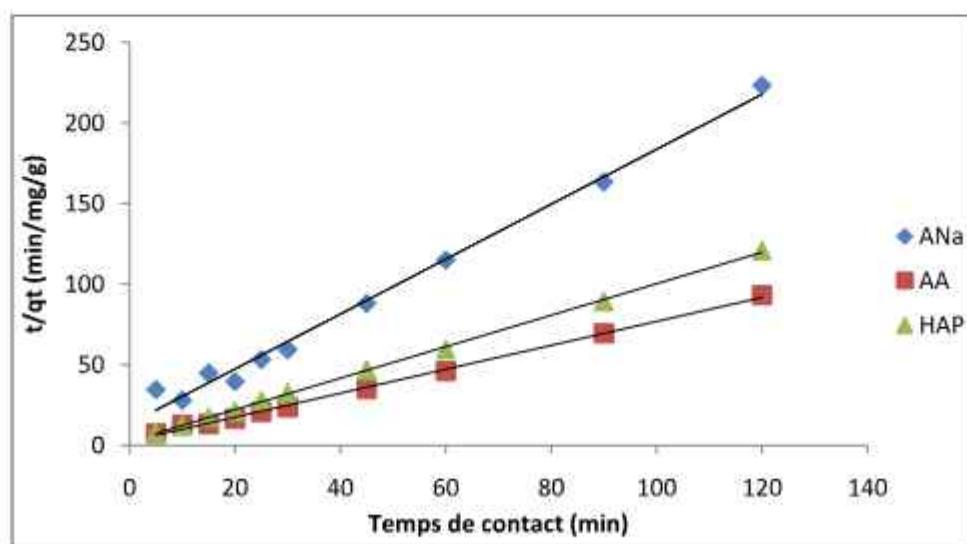


Figure IV.25. La cinétique de pseudo ordre 2 de l'adsorption**Tableau IV. 3 :** Valeurs des paramètres cinétiques du premier et second pseudo ordre.

		premier ordre			second ordre			Valeurs expérimentales q_e (mg/g)
		q_e mg/g	K_1 (1/min)	R^2	q_e mg/g	K_2 (mg/g/min)	R^2	
Fluorures 2 mg/l	AA	0.634	0.026	0.945	0.963	0.32	0.998	0.9
		0.167	0.023	0.538	0.703	0.128	0.997	0.667
		0.596	0.029	0.703	0.383	0.011	0.995	0.37
	HA	1.285	0.024	0.953	1.344	0.731	0.998	1.39
		0.565	0.021	0.764	1.025	0.396	0.999	1.007
	A _{Na}	0.642	0.028	0.728	0.587	0.026	0.991	0.522

Interprétation

Les résultats présentés sur tableau IV.3 permettent de faire les remarques suivantes:

- La linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre qui confirment que l'adsorption des ions fluorures sur les adsorbants (AA, HAP, A_{Na}) suit bien une cinétique du second ordre.

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

Table de matière

Chapitre I : Généralité sur les argiles

I.1 Introduction :	2
I.2 Généralités sur les argiles :	2
I.2.1 Définition :	3
I.2.2 Origine :	3
I.3 Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles.....	4
I.3.1 Structure cristalline des argiles	4
I.3.2 Classification des argiles.....	5
I.3.3 Propriétés des argiles	6
a. Espace interfoliaire.....	7
b. Capacité d'échange cationique (CEC).....	7
c. Surface spécifique	8
I.3. Facteurs influençant la modification des argiles	8
I.3.1 Activation chimique et thermique des argiles	10
I.4 Conclusion	10

CHAPITREII: Généralités sur les colorants

II.1 Introduction	16
II.2 Généralités sur les colorants	16
II.3 Définition d'un colorant :	17
II.4 Classification des colorants	18
II.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle).....	18
II.4.2 Classification technique.....	19
A. colorants naturels.....	19
B. colorants synthétiques.....	19
II.4.3 Classification chimique	20
A. colorants azoïques	20
B. colorants anthraquinoniques	20
C. colorants triphénylméthanes :	20
D. colorants indigoïdes.....	21
E. colorants xanthènes	21
F. phtalocyanines	22

G. colorants nitrés et nitrosés.....	22
II.5 Classification tinctoriale	22
II.5.1 Colorants réactifs	23
II.5.2 Colorants directs	23
II.5.3 Colorants acides ou anioniques	24
II.5.4 Colorants basiques ou cationiques.....	24
II.5.5 Colorants à mordants.....	24
II.5.6 Colorants de cuve.....	24
II.6 Toxicité des colorants.....	25
II.7 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (le vert de malachite)	26
II.7.1 Définition et structure	26
II.7.2 Utilisations	26
II.7.3 Propriétés physicochimiques	27
II.8 Bleu brillant :	27
II.8.1 Définition :	27
II.8.2 Utilisation :.....	28
II.9 Conclusion :	28

CHAPITRE III: Phénomène de l'adsorption

<i>III.1.Introduction</i>	33
<i>III.2.Description du phénomène d'adsorption.....</i>	33
<i>III.3.Caractéristiques de l'adsorption.....</i>	34
III.3.1 Adsorption physique [3]	34
III.3.2 Adsorption chimique [5].....	34
<i>III.4.Spécificité de l'adsorption.....</i>	34
III.4.1 Nature du solide.....	35
III.4.2 Nature du soluté.....	35
<i>III.5.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....</i>	35
III.5.1 La température	35
III.5.2 pH	35
<i>III.6.Facteurs caractérisant l'adsorbat</i>	36
<i>III.7.Facteurs caractérisant l'adsorbant.....</i>	37
<i>III.8.Classification des isothermes d'adsorption.....</i>	37
<i>III.9.Modélisation des isothermes d'adsorption.....</i>	37

III.9.1 Modèle de Langmuir	38
III.9.2 Modèle de Freundlich.....	38
III.10. Applications de l'adsorption.....	39
III.11. Conclusion	40
CHAPITRE IV: Résultats et interprétations	
IV.1. Introduction.....	43
IV.2. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	43
IV.2.1. Réactifs utilisés	43
IV.2.2. Appareils et instruments utilisés	44
IV.3. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE	44
IV.3.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique	44
IV.3.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux.....	44
IV.3.1.2 Purification de l'argile.....	44
IV.4. Caractérisations de la bentonite brute et sodique	45
IV.4.1 Analyse chimique.....	46
IV.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	46
IV.4.3 Détermination de la perte au feu	46
IV.4.4. Taux d'humidité	47
IV.4.5. Indice de gonflement (IG)	47
IV.4.6. Mesure du pH	47
IV.4.7. Colloidalité	47
IV.5. REALISATION DES ADSORPTIONS DU vert malachite PAR LA BENTONITE BRUTE ET SODIQUE	47
IV.5.1 Réalisation de l'adsorption :	47
IV.5.2 Procédure de dosage.....	48
IV.5.2.1 Détermination de λ_{max}	48
IV.5.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	48
IV.5.3 Optimisation des paramètres d'adsorption	48
IV.6. EVALUATION.....	49

CHAPITRE V: Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

<i>V.1. Introduction :</i>	52
<i>V.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation</i>	52
V.2.1. Paramètres de l'argile.....	52
V.2.2. Analyse chimique de l'argile	53
<i>V.3. Interprétation des résultats:</i>	53
V.3.1. Purification et l'activation thermique de l'argile utilisée:.....	53
<i>V.4. Caractérisation des matériaux argileux :</i>	54
V.3.2. V.4.1 Examen par Spectroscopie infrarouge :.....	54
V.3.3. V.4.2 Diffraction RX.....	56
V.4.3 Examen par la Microscopie Electronique à Balayage	58
V.4.4 Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS) :	58
V.5. ÉTUDE DE LA SORPTION DE VERT MALACHITE ET BLEU BRILLANT EN MILIEU AQUEUX PAR LA BENTONITE.	60
V.5.1 Principe de la colorimétrie.....	60
<i>V.6. Vert malachite :</i>	61
V.6.1 Détermination de λ_{max}	61
V.6.2 Courbe d'étalonnage	61
<i>V.7. Bleu brillant :</i>	62
V.7.1 Détermination de λ_{max} de bleu brillant :.....	62
V.7.2 Vérification de la loi de Beer Lambert.....	63

CHAPITRE VI: Résultats et discussions

<i>VI.1.Etude cinétique du vert malachite:</i>	65
VI.1.1. Temps d'agitation :	65
VI.1.2. Effet de masse d'adsorbant :	66
VI.1.3. Effet PH de la solution :	66
VI.1.4. Effet de concentration :	67
VI.1.5. Effet de température :	68
<i>VI.2.Etude cinétique du bleu brillant :</i>	68
VI.2.1.Temps d'agitation :	68
VI.2.2. Effet de masse :	69

VI.2.3. Effet PH de la solution :	70
VI.2.4 Effet de la concentration :	72
VI.2.5 Effet de température	72
VI.3. Etude thermodynamique :.....	73
VI.3.1 Détermination des paramètres thermodynamiques :	73
VI.3.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	75
VI.3.3 Modèle de Langmuir:	77
VI.3.4 Modèle de Freundlich:.....	78
VI.3.4 Equation du premier pseudo ordre :	79
VI.3.5 Equation du second pseudo ordre :.....	81

Liste des figures :

Chapitre I : Généralité sur les argiles

Figure 1 :Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	4
Figure 2:Eléments structuraux : les tétraèdres[11].	5
Figure 3:Eléments structuraux : les octaèdres[11].....	5
Figure 4: Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.....	8

CHAPITREII: Généralité sur les colorants

Figure 1:Structure chimique de quelques colorants.....	12
Figure 2:Colorant azoïque	15
Figure 3:La molécule anthraquinone	15
Figure 4:Structure du colorant triphénylméthane	16
Figure 5:Structure de l'indigo.....	16
Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène	16
Figure 7:Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre	17
Figure 8:Exemple d'un colorant nitré	17
Figure 9:les groupes réactifs du colorant réactif.....	18
Figure 10:Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	19
Figure 11:Caractéristiques physico-chimiques du Vert Malachite.....	22
Figure 1:Phénomène d'adsorption [51]	24
Figure 2:Représentation des différentes isothermes d'adsorption [56].	27

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

Figure 1:Quelques paramètres de la bentonite.....	31
Figure 2:Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite	31
Figure 1:Spectre d'EDS de la Montmorillonite brute.....	40
Figure 2:Spectre d'EDS de la Montmorillonite sodée.....	40

CHAPITREIV: Résultats et interprétation

Figure 3:Détermination de λ_{max} du colorant	41
Figure 4:Etalonnage du colorant.....	42
Figure 5:Courbe d'étaffonnage de vert malachite	42

CHAPITRE V: Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

Figure 1 : Spectre Infrarouge de l'argile brute et sodée [7].....	54
Figure 2 : diffraction RX [8].....	56
Figure 3:Spectre d'EDS de la Montmorillonite brute.[8]	59
Figure 4:Spectre d'EDS de la Montmorillonite sodée [8]	60
Figure 5:Détermination de λ_{max} du vert malachite	61
Figure 6:Courbe d'étaffonnage de vert malachite	62
Figure 7:Spectre visible d'une solution de bleu brillant	62
Figure 8:Courbe d'étaffonnage de bleu brillant	63

CHAPITRE VI: Résultats et discussions

Figure 1 : effet de temps d'agitation sur le rendement d'élimination de vert malachite	65
Figure 2 : Effet de la masse d'adsorbant (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $C_0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $t=60\text{min}$, $m=0.01\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$ $\text{PHi}=4.32$	66
Figure 3:effet de PH (bentonite brute) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=60\text{min}$, $m=0.01\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$	67
Figure 4:effet de la concentration (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=60\text{min}$, $m=0.01\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$ $\text{PHi}=4.32$	68
Figure 5:effet de la température (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $C0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $t=60\text{min}$, $m=0.01\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}$ $\text{PHi}=4.32$	68
Figure 6:effet de temps d'agitation sur le rendement d'élimination de bleu brillant par la bentonite brute et sodique à $T=20^\circ\text{C}^\circ$, $C0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$	70
Figure 7:effet de la masse sur le rendement d'élimination de BB par la bentonite brute et sodé à $T=20^\circ\text{C}^\circ$, $C0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$, $\text{PHi}=5.34$	70
Figure 8 : effet de PH (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}$, $t=30\text{min}$, $m=0.01\text{g}$, $T=20^\circ\text{C}^\circ$	71
Figure 9:effet de concentration sur le rendement d'élimination de bleu brillant par la bentonite brute et sodé à $T=20^\circ\text{C}^\circ$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$, $\text{PHi}=5.32$	72
Figure 10:effet Température sur le rendement d'élimination de bleu brillant par la bentonite brute à $T=20^\circ\text{C}^\circ$, $C0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$, $\text{PHi}=5.32$	73
Figure 11: Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$	75
Figure 12 : Isotherme d'adsorption ANc, $m/v= 1\text{g/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$	76
Figure 13: Isotherme d'adsorption ANa, $m/v= 1\text{g/L}$, $T = 20^\circ\text{C}$	76
Figure 14 : Ajustement à la loi de Langmuir ANc	77
Figure 15: Ajustement à la loi de Langmuir ANa	78
Figure 16: Ajustement à la loi de Freundlich ANc.....	79
Figure 17: Ajustement à la loi de Freundlich ANa.....	79
Figure 18 : La cinétique du pseudo ordre 1 de ANc	81
Figure 19:La cinétique du pseudo ordre 1 de ANa	81
Figure 20 : La cinétique de pseudo ordre 2 de ANc.....	82
Figure 21: La cinétique de pseudo ordre 2 de ANa.....	83

Liste des tableaux :

Chapitre I : Généralité sur les argiles

Tableau 1 : Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques.....	9
Tableau 1:Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité croissante .	13

CHAPITREII: Généralité sur les colorants

Tableau 2 :Caractéristiques physico-chimiques du bleu brillant.....	23
---	----

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

Tableau 1:Caractérisation de l'argile brute par RX.....	36
Tableau 2:Caractérisation de l'argile purifiée par RX	37
Tableau 3:Résultats de la surface spécifique des matériaux	39
Tableau 4:Analyse chimique de l'argile brute	39
Tableau 5:Analyse chimique de l'argile sodée	40

CHAPITREIV: Résultats et interprétation

Tableau 6:Résultat de la cinétique d'adsorption à température 20C°	43
Tableau 7 :Résultat de l'effet de la température sur l'adsorption	44
Tableau 8:Résultat de l'effet de la concentration sur l'adsorption.....	45
Tableau 9: Résultat de l'effet du PH sur l'adsorption.....	46

CHAPITRE V: Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

Tableau 10:Résultat de la cinétique d'adsorption à température 20C°	48
Tableau 11:Résultat de l'effet de la concentration sur l'adsorption.....	50
Tableau 12: Résultat de l'effet du PH sur l'adsorption.....	51

CHAPITRE VI: Résultats et discussions

Tableau 1 : Paramètres thermodynamiques.....	74
Tableau 2: Constantes de Freundlich et de Langmuir.....	80

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant: cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé.

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique.

Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles qui peuvent être une bonne alternative pour l'adsorption des polluants organiques comme des colorants.

L'objectif de notre travail est l'étude cinétique et thermodynamique de l'élimination de deux colorants (vert malachite et bleu brillant) par l'argile brute et sodée.

Le mémoire comporte trois chapitres, comme suit:

- Une partie théorique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions nécessaires pour la compréhension de ce que nous avons fait.
- Dans la 2^{eme} partie expérimentale ont présentés la description de l'ensemble expériences des méthodes de caractérisations de nos argiles menées pour l'étude des différents paramètres qui influencent l'élimination de nos colorants.
- Une autre partie des résultats et des discussions dans laquelle sont présentées nos résultats, des approches cinétiques et thermodynamiques ont jointes afin de corroborer les résultats obtenus.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essayera de mettre en évidence le bilan de ce travail et quelques perspectives.

Chapitre I

Généralités sur les argiles

Sommaire :

I.1 Introduction :	2
I.2 Généralités sur les argiles :	2
I.2.1 Définition :	3
I.2.2 Origine :	3
I.3 Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles.....	4
I.3.1 Structure cristalline des argiles	4
I.3.2 Classification des argiles	5
I.3.3 Propriétés des argiles.....	6
a. Espace interfoliaire	7
b. Capacité d'échange cationique (CEC).....	7
c. Surface spécifique.....	8
I.3. Facteurs influençant la modification des argiles	8
I.3.1 Activation chimique et thermique des argiles	10
I.4 Conclusion	10

I.1 Introduction :

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Par conséquent leur traitement ne dépend pas seulement de la dégradation biologique [1]. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés : la coagulation-flocculation [2], l'adsorption sur charbon actif, et l'électrocoagulation [3] entre autre, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les zéolites, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles ...), les argiles et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leur faibles coûts [4]. Les argiles jouent un rôle très significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse, dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des molécules minérales ou organiques, désignées par complexes inorgano ou organo-argileux, qui ont été utilisées dans le traitement des effluents [5].

I.2 Généralités sur les argiles :

Les matériaux argileux (ou plus simplement “argile”) sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [6]. Les phases minérales pures, dite « minéraux argileux », représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une grande pureté.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des

surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Dans ce chapitre bibliographique nous parlerons, brièvement, de propriétés des argiles vues sous ce contexte.

1.2.1 Définition :

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates de petite taille [7].

1.2.2 Origine :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [8].

En Algérie, les gisements de bentonites les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest Algérien). On révèle en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bougrara) dont les réserves sont estimées à un million de Tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de Tonnes.

I.3 Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles

I.3.1 Structure cristalline des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [9]. Les différents groupes des minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques. La distance inter-reticulaire d sépare 2 feuillets successifs (Figure 1).

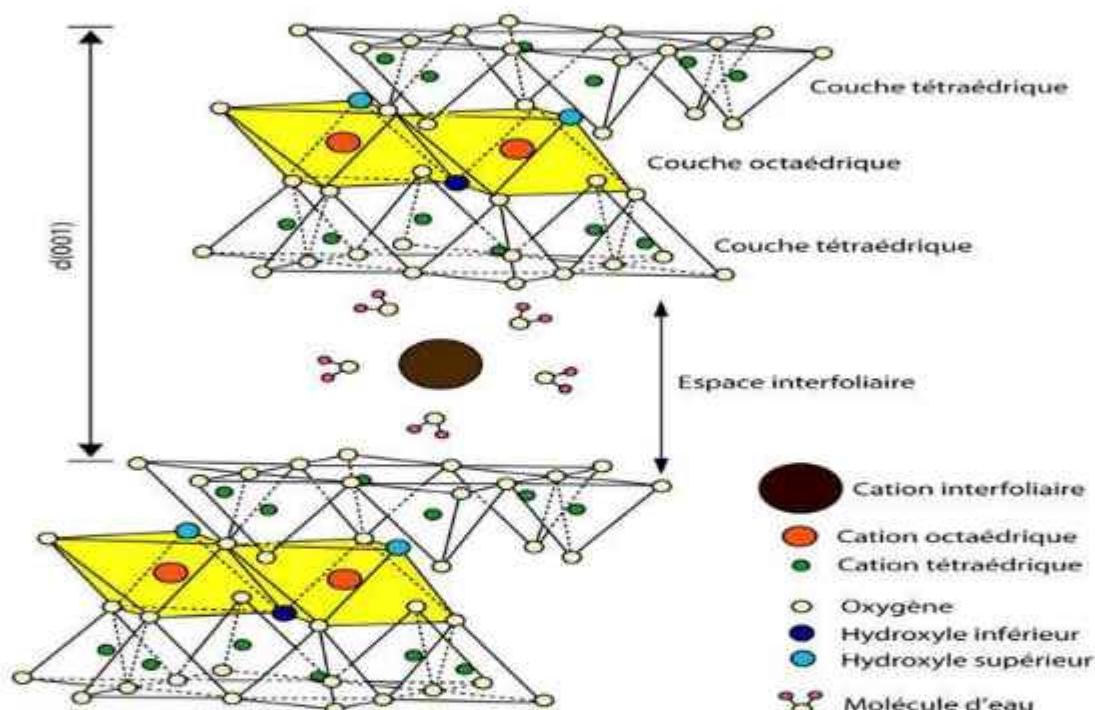


Figure 1 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

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

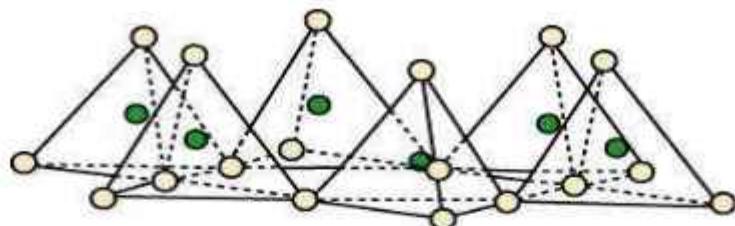


Figure 2: Eléments structuraux : les tétraèdres [11].

La Figure 3. Montre que les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 OH⁻. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'OH ou O. Dans la brucite, Mg(OH)₆, toutes les positions cationiques sont occupées, c'est alors un minéral trioctaédrique. Dans la gibbsite, Al₂(OH)₆, par contre deux positions sur trois sont occupées. Les tétraèdres seront liés aux octaèdres pour former des couches, les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensée par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire).

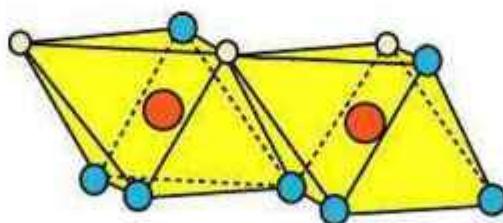


Figure 3: Eléments structuraux : les octaèdres [11].

1.3.2 Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [12,13], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1 ;
- Charge globale de feuillets ;
- Nature des cations interfoliaires;
- L'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [14-15]

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

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

Minéraux à 14 A° : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. C'est la famille chlorites.

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

I.3.3 Propriétés des argiles

a. Espace interfoliaire

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

d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillets est parfaitement connue.

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

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

-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurant la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [11]. Ces cations peuvent être « secs » soit hydraté. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ .

b. Capacité d'échange cationique (CEC)

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

Par ailleurs certains auteurs [18] citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. C'est-à-dire que chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées. Les éléments de charge opposée viennent neutraliser ces charges. L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique ou CEC (4).

La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur, elle est exprimée en milliéquivalent gramme /100 g d'argile. Pour

évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes d'analyse parmi lesquels on cite la méthode du bleu de méthylène [19], la méthode au cobalt [20] et la méthode conductimétrique [21,22].

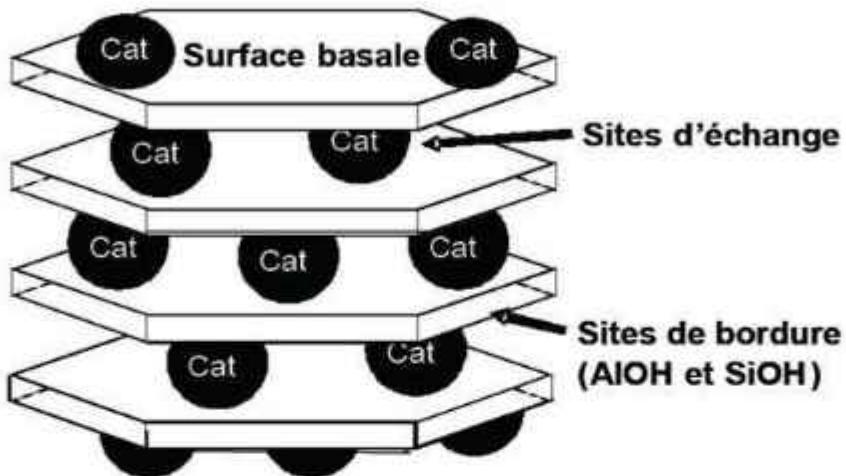


Figure 4: Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.

c. Surface spécifique

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

Les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les kaolinites à $750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les vermiculites et les smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie de moins de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les vermiculites à 50 pour les smectites (Tableau 1).

I.3. Facteurs influençant la modification des argiles

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

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

minéraux argileux d'après Morel, 1996, cités par Samake [25].				
Minéral	Surface Interne ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Surface Externe ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Surface Totale ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C.E.C (Me.Kg ⁻¹)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

Tableau 1 : Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques

- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0.1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoides.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorure, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la montmorillonite des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport molaire H / polycation.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère

- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire
- Le mode de séchage, la lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques.

I.3.1 Activation chimique et thermique des argiles

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

- Le rapport liquide- solide,
- La température d'activation,
- La durée d'activation,
- La nature et la concentration de l'agent activant.

L'activation chimique est utilisée généralement pour l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables, elle se fait en général en utilisant des acides forts, sulfurique, chlorhydrique et nitriques. Par contre la charpente de Si n'est pas affectée par l'activation, son taux augmente dans le matériau. L'activation aux acides forts a ses avantages comme elle a ses inconvénients, car elle accroît la surface spécifique mais détruit brutalement la C.E.C.

L'activation thermique est un traitement de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius [25], ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de températures qui pourrait détruire la structure de l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans l'argile, le départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire) est presque total aux environs de 220°C tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées entre 350°C et 1000°C [26]. Cette déshydratation libère des sites acides et accroît la surface spécifique de l'argile [27]

I.4 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux, ainsi différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence le

pontage par des cations métalliques, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, en particulier, l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets.

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

References Bibliographiques:

- [1] KANNAN, N; SUNDARAM, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and pigments.* 51, 2001, p. 25-40.
- [2] CHUN, H; WANG, Y; TANG, H. Preparation and characterization of surface bondconjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalytic of azo dyes. *Appli. Cataly B. enviro.* 30, 2001, p. 277- 285.
- [3] SHIN, H.S; LEE, J.K. Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge. *Korea. J. Chem Eng.* 23(3), 2006, p. 188-193.
- [4] AL BARIDJI, S ; ALAMINE, M ; KABLI, H ; LACHERAI, A ; EL BOURINE, A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie.* 9, 2006, p. 1314-1321.
- [5] TAHIHI. S; MESSAOUDI, A; ALIBIZIANE, A; AZZI, M; BOUHRIA, M; ALAMIYOUNES, S; MABROUR, J. Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome-tanned solid wastes generated in the leather industry. *Water. Qual. Res.* 38 (2), 2003, p. 393-411.
- [6] IBN GHAZALA, M. Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat, 2009.
- [7] Mekaoui, M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat, 2001.

Chapitre I : Généralités sur les argiles

[8] FUTURA- SCIENCES. Le magazine de l'innovation, de la science et de la découverte, 2009.

[9] BOURAS, O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, 2003.

[10] SHACKELFORD, C. D; CRAIG, H; BENSON, C. H; KATSUMI, T; EDIL, T. B; LIN, L. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Else. Scien. 18, 2000, p. 133-161.

[11] TERTRE, E. Adsorption de Cs, Ni et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite. Thèse de doctorat, 2005.

[12] GAUTIER, M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, 2008.

[13] EGLOFFSTEIN, T. A. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. J. Geot. Geom. 19(7), 2001, p. 427-444.

[14] BERGAYA, F; LAGALY, G. Chapter 1: General Introduction: Clays, Clay Minerals. Hand. Clay. Sci. Ed Elsevier. 2006, p. 1-19.

[15] CAILLERE, S; HENIN, S; RAUTUREAU, M. Minéralogie des argiles, Masson 2ème édition, 1982.

[16] BRIGATTI, M.F; GALAU, E; THENG, B.K.G; BERGAYA,F; G. LAGALY, G. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals (chapter 2). Hand. Clay. Scien. Ed Elsevier. 2006, p. 19- 86.

Chapitre I : Généralités sur les argiles

[17] LE PLUART, L. Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, 2002.

[18] RACHINI, A. Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat, 2007.

[19] JANEK, M; LAGALY, G. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. *Collo. Polym. Scien.* 281, 2003, p. 293-301.

[20] GASMI, M; AL MUKHTAR, N; ARIGUIB, F. La nature du cation et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime. *Sci. Ter. Plan.* 330, 2000, p. 385.

[21] BELHALFAOUI, F. B. Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées. Thèse de doctorat, 2010.

[22] TOMBÀCZ, E ; LIBOR, Z ; ILLÉS, E ; MAJZIK, A ; KLUMPP, E. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organ. Geochem.* 35, 2004, p. 257-267.

[23] MEÇABIH, Z. Adsorption-désorption des BTX (benzène, toluène, xylène) par la bentonite modifiée par des sels de métaux de transition. Thèse de doctorat, 2008.

[24] CHOSSAT, J.C. La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols choix de méthodes ED. Lavoisier TEC. DOC. 2005, p. 713.

[25] SAMAK, D. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, 2008.

Chapitre I : Généralités sur les argiles

[26] SORDON, J; DOUGLAS, K. Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H₂O- retention measurements. *Clay. Clay minerals.* 56, 2008, p. 155-174.

[27] HERNANDEZ, G.M. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image. Thèse de doctorat, 2002.

CHAPITRE II

Généralités sur les colorants

Sommaire :

<i>II.1 Introduction.....</i>	<i>16</i>
<i>II.2 Généralités sur les colorants.....</i>	<i>16</i>
<i>II.3 Définition d'un colorant :.....</i>	<i>17</i>
<i>II.4 Classification des colorants</i>	<i>18</i>
II.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)	18
II.4.2 Classification technique	19
A. Les colorants naturels	19
B. Les colorants synthétiques.....	19
II.4.3 Classification chimique.....	20
A. Les colorants azoïques	20
B. Les colorants anthraquinoniques	20
C. Les colorants triphénylméthanes :	20
D. Les colorants indigoïdes	21
E. Les colorants xanthènes.....	21
F. Les phtalocyanines	22
G. Les colorants nitrés et nitrosés.....	22
<i>II.5 Classification tinctoriale</i>	<i>22</i>
II.5.1 Colorants réactifs	23
II.5.2 Colorants directs	23
II.5.3 Les colorants acides ou anioniques.....	24
II.5.4 Les colorants basiques ou cationiques	24
II.5.5 Les colorants à mordants	24
II.5.6 Colorants de cuve.....	24
II.6 Toxicité des colorants	25
<i>II.7 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (le vert de malachite)</i>	<i>26</i>

II.7.1 Définition et structure	26
II.7.2 Utilisations	26
II.7.3 Propriétés physicochimiques	27
II.8 Le Bleu brillant :	27
II.8.1 Définition :	27
II.8.2 Utilisation :	28
II.9 Conclusion :.....	28

II.1 Introduction

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. 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 textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que: l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la flocculation/coagulation et la biodégradation.

II.2 Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [1].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [2]. La figure suivante représente quelques exemples de la structure des colorants.

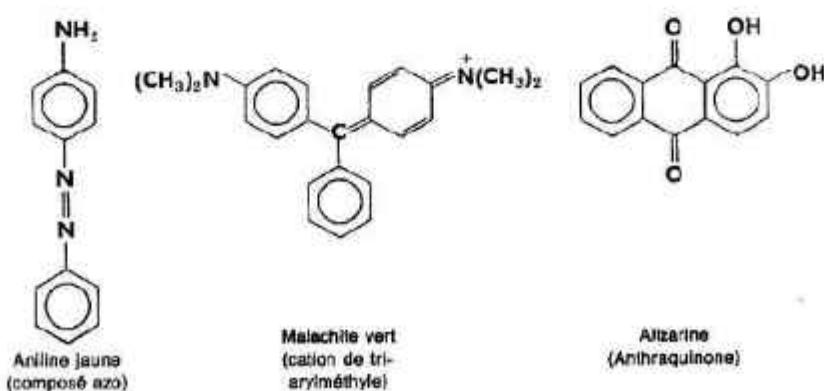


Figure 1: Structure chimique de quelques colorants [3]

Chapitre II : Généralité sur les colorants

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène [4].

II-3 Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [5]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau 2). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système), conjugués (liaison), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [6].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [7].

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

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité croissante [8]

II.4 Classification des colorants

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

II.4.1 Classification technologique ou (appellation usuelle)

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

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

II.4.2 Classification technique

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

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

Chapitre II : Généralité sur les colorants

A. Les colorants naturels

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

B. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphtalène, xylène et anthracène) [9]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [10].

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance 'par exemple : R=Red ; Y=Yallow ou G= Green ; B=Bleu; 2B= more Bleu, etc.) ou une qualité (L=résistant à la lumière) [11].

II.4.3 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau 2).

A. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [12,13]. La figure suivante représente un exemple d'un colorant azoïque.

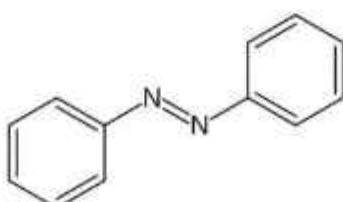


Figure 2:Colorant azoïque [14]

B. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [15].

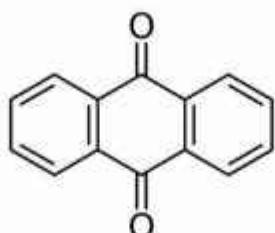


Figure 3:La molécule anthraquinone [16]

C. Les colorants triphénylméthanes :

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

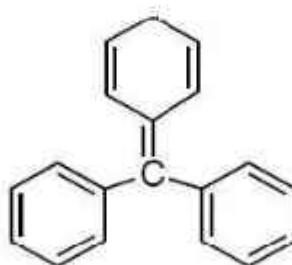


Figure 4:Structure du colorant triphénylméthane [17]

D. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent [18]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante:

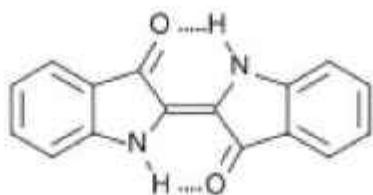


Figure 5: Structure de l'indigo [19]

E. Les colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [20 ,21].

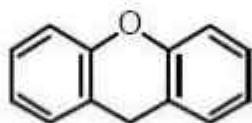


Figure 6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène 22

F. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [23].

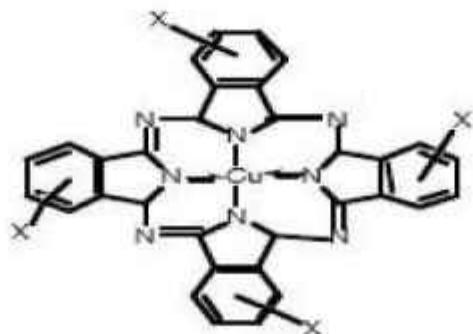


Figure 7: Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre [24]

G. Les colorants nitrés et nitrosés

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

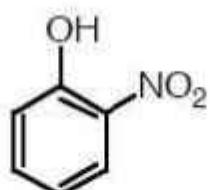


Figure 8: Exemple d'un colorant nitré [25]

II.5 Classification tinctoriale

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

II.5.1 Colorants réactifs

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

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactifs(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [26].

Ces colorants ont les structures suivantes :

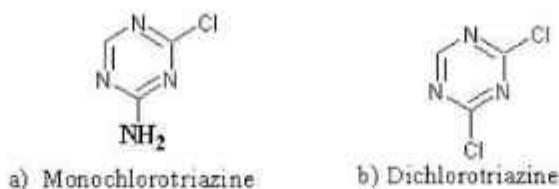


Figure 9:les groupes réactifs du colorant réactif [27]

II.5.2 Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [28].

II.5.3 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

II.5.4 Les colorants basiques ou cationiques

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

II.5.5 Les colorants à mordants

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

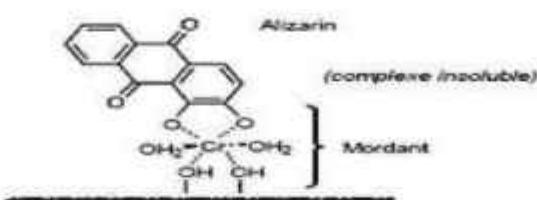


Figure 10: Comportement du colorant à mordant en présence du textile [29]

II.5.6 Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [30].

II.6 Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur le recouplement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [31]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobie [32].

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère毒ique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans

Chapitre II : Généralité sur les colorants

ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [33].

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation [34].

Les données bibliographiques ont mentionné que [35 - 36]:

- ✓ Les algues peuvent être inhibées (à 35%) ou stimulées (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la côté est des U.S.A.
- ✓ le colorant "noir de luxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- ✓ la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
- ✓ le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- ✓ le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l.

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasy Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan .Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [37]

Chapitre II : Généralité sur les colorants

II.7 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (le vert de malachite)

II.7.1 Définition et structure

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



Flacon du vert malachite. [38]

II.7.2 Utilisations

Ce colorant est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le Nylon, la laine, la soie et le coton [39].

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanes sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères [40]. En 1992, au Canada, il a été démontré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était毒ique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, le vert de malachite est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

II.7.3 Propriétés physicochimiques

Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert de malachite.

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

Figure 11:Caractéristiques physico-chimiques du Vert Malachite. [41]

II.8 Le Bleu brillant :

II.8.1 Définition :

Le bleu brillant est un composé chimique de couleur bleu-foncé. Il est essentiellement constitué de sel di sodique de l'acide α -[(N-éthyl-sulfo-3-benzylamino)-4-phényl]- α -(N-éthyl-sulfo-3-benzylamino-4)-cyclohexadiène-2,5-ylidène) toluènesulfonique-2 et de son isomère, ainsi que de matières colorantes accessoires. [42]

II.8.2 Utilisation :

Il est utilisé en agroalimentaire comme colorant alimentaire (numéro E133). En Europe, ce colorant peut être employé seul ou en combinaison dans les denrées alimentaires, son niveau autorisé dépend de l'application. Les sels de calcium et de potassium sont également autorisés.

Il est notamment utilisé dans les confiseries "langue bleue" : c'est lui qui colore la langue du consommateur en bleu vif. Également utilisé dans le curaçao. Son utilisation y est controversée. [43]

Un excès fait uriner bleu. [44]

Chapitre II : Généralité sur les colorants

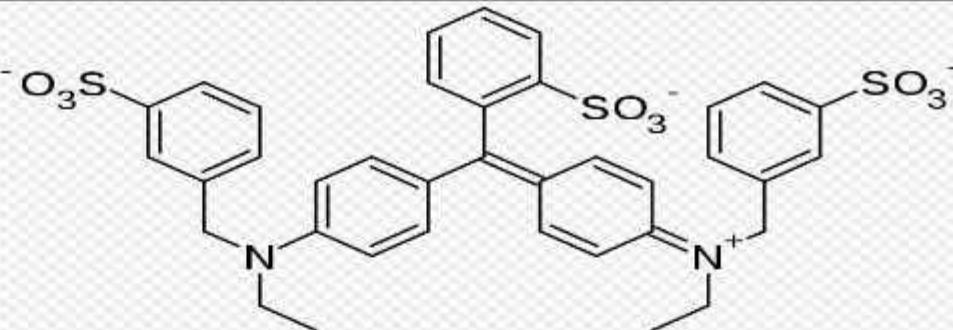
Structure	
Apparence	Poudre ou granules bleu-rouge, solution aqueuse bleue
Formule brute	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ OgS ₃
Masse molaire	792.848
Couleur	Bleu foncé
Spectre d'absorption	absorption maximale dans l'eau à environ 630 nm

Tableau 2 :Caractéristiques physico-chimiques du bleu brillant. [45]

II.9 Conclusion :

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

Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture, 15 à 20 des colorants, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Les rejets chargés de colorants posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale. [46]

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

Chapitre II : Généralité sur les colorants

Références Bibliographiques :

- [1] MELQUIOT, P; BERTOLINI, G; Atlas & dictionnaires : 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. Lyon : Ed. RECYCONSULT, 190 p, 2003.
- [2] Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre (CAR/PP). Prévention de la pollution dans l'Industrie textile dans la région méditerranéenne, 2002.
- [3] RAGHUVANSHI, S. P; SINGH, R; KAUSHIK, C. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on bagasse. *J. Applie. Ecolo. Environ resear.* 2(2), 2004, p. 35-43.
- [4] AYSEGÜL, A; AYNUR, Ç; YASEMIN, B; ZÜBEYDE, ÇETIN, A. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto *Bacillus subtilis*: determination of kinetic and equilibrium parameters. *J. Desal. Water. Treat.* 51, 2013, p. 7596- 7603.
- [5] LUNHONG, A; YOU, Z; JIANG, J. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desal.* 266, 2011, p. 72-77.
- [6] GIVARCH E, Z. Traitements de polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, 2004.
- [7] GUILLARD, C; DISDIER, J; HERRMANN, J.M; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J. Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid). 2002, p. 59-66.
- [8] DONZE, J.J. Colorants et textiles : techniques de l'ingénieur, traité constantes physicochimique, 1998.
- [9] GUILLARD, C; DISDIER, J; MONNET, C; DUSSAUD, J; MALATO, S; BLANCO, J; MALDONADO, M.I; HERRMANN, J.M. *Appli. Catal. B: Environ.* 46, 2003, p. 319-332.
Chapitre I : Les colorants 24
- [10] HARRELEKAS, F. Couplage des procédés membranaires aux techniques physicochimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat, 2008.
- [11] CREPY, M.N. Dertamoses professionnelles aux colorants, D.M.T, fiche d'allergologie – dermatologie professionnelle, INRS, 4e semestre, 2004.
- [12] EL NEMR, A; OLA, A; EL-SIKAILY, A; KHALED, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J. Hazard. Mater.* 161, 102, 2009, p. 102-110.
- [13] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUEBEC, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.

Chapitre II : Généralité sur les colorants

- [14] ROBERT, D; PARRA, S; PULGARIN, C; KRZTON, A; J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Appl. Surf. Scien.* 167, 2000, p. 51-58.
- [15] GUILLARD, C; LACHHEB, H; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; HERRMANN. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A- Chem.* 158, 2003, p. 27-36.
- [16] AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes shale oil ash. *Water. Res.* 34 (17), 2000, p.4295-4303. Chapitre 1 : Les colorants 25
- [17] MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 122, 2005, p. 161–170.
- [18] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [19] BARKA, N; QOURZAL, S; ASSABBANE, A; NOUANAH, A; AIT-ICHOU, Y. Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. *J. Environ. Scien.* 20 (10), 2008, p. 1268-1278.
- [20] 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.
- [21] MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZA'LEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermo.* 39, 2007, p. 488–492.
- [22] VIPASIRI, V; SHAOMIN, L; BO, J; CHRIS, W.K.C; CHRIS, S. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *J. Appl. Clay. Scien.* 43, 2009, p. 465-472.
- [23] VENKAT, S.M; INDRA, D.M; VIMAL, C.S. *Dyes and Pigments.* 73, 2007, p. 269–278.
- [24] BENGUELLA, B. Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, 2009.
- [25] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE NA 26 Décret exécutif n 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [26] OULDMOUMNA, A; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; BESTANI, B; DUCLAUX, L. Characterization and application of three novel biosorbents « *Eucalyptus globulus*, *Cynara cardunculus* , and *Prunus cerasefera* » to dye removal. *J. Desal. Water. Treat.* 51, 2013, p.3527- 3538.

Chapitre II : Généralité sur les colorants

- [27] NEMCHI, F. Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines. Thèse de Doctorat, 2012.
- [28] ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, 2011.
- [29] MENGJIA, Y; SHENTIAN, W; XIAOHONG, W; LINGLING, Z; TIANHONG, H. Removal of organic dye air and macroporous ZnO/MoO₃/SiO₂ hybrid under room conditions. *J. Appli. Surf. Scien.* 257, 2011, p. 7913-7919.
- [30] TERMOULE, M. Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2009.
- [31] BOUBARKA, Z; KHENIFI, A; BENDERDOUCHE, N; DERRICHE, Z. Removal of Suprano Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. *J. Hazard. Mater.* B 133, 2006, p. 154-161.
- [32] XIAOYAN, Y; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloid. Inter. Scien.* 287, 2005, p. 25-34.
- [33] YUNUS, Ö. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.* B137, 2006, P. 1719-1728.
- [34] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [35] AKAR, S.T; UYSAL, R. Untreated clay with high adsorption capacity for effective removal of C.I. Acid Red 88 from aqueous solutions: Batch and dynamic flow mode studies. *J. Chemic. Engin.* 162, 2010, p. 591-598.
- [36] DOGAN, M; KARAOGL, M.H; ALKAN, M. Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *J. Hazard. Mater.* 165, 2009, p. 1142-1151.
- [37] ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated Carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater.* B137, 2006, p. 1719–1728.
- [38] http://edis.ifas.ufl.edu/Body_WG065.10/01/2017_21:30
- [39] SUHAS, P.J.M; CARROT, M.M.L; CARROTT, R. Lignin from natural adsorbent to activated carbon. *Bio .Technol.* 98, 2007, p. 2301-2312.
- [40] IOANNIDOU, O; ZABANISTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production. *Rene. Sus. Energy Rev.* 11, 2007, p. 1966-2005.
- [41] MARSH, H; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activation Processes (Chemical), Activated Carbon. Elsevier Ltd Oxford. 2006, p. 322–349.
- [42] NEMCHI, F; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; DE MINORVAL, L.C. Adsorption of Suprano Yellow 4GL from Aqueous Solution onto

Chapitre II : Généralité sur les colorants

Activated Carbons Prepared from Seawater Algae. Adsorp. Scien. Techno. 30 (1), 2012, p. 81-95.

[43] REFFAS, A; BERNADET , V; DAVID, B; REINERT, L; BENCHEIKH, L; DUBOIS, M; BATISSE, N; DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. J. Hazar. Mater. 175, 2010 p. 779–788.

[44] BENADJEMIA, M; MILLIERE, L; REINERT, L; BENDERDOUCHE, N; DUCLAUX, L. Preparation ,characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid Activated carbons from globe artichoke leaves. Fuel. Process. Techno. 2011, p. 1203–1212.

[45] ALTÉNOR, S. Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat, 2008.

[46] LIANG, Y.Y; L ; ZHANG, M ; JIANG, W; LI, W. Embedding Magnetic Nanoparticles into Polysaccharide-Based Hydrogels for Magnetically Assisted. Bioso. Chem.PhyChem. 8(16), 2007, p. 2367-2372.

CHAPITRE III

Phénomène de l'adsorption

Sommaire :

<i>III.1. Introduction</i>	33
<i>III.2. Description du phénomène d'adsorption.....</i>	33
<i>III.3. Caractéristiques de l'adsorption</i>	34
III.3.1 Adsorption physique [3]	34
III.3.2 Adsorption chimique [5].....	34
<i>III.4. Spécificité de l'adsorption</i>	34
III.4.1 Nature du solide.....	35
III.4.2 Nature du soluté.....	35
<i>III.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption</i>	35
III.5.1 La température	35
III.5.2 pH	35
<i>III.6. Facteurs caractérisant l'adsorbat</i>	36
<i>III.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....</i>	37
<i>III.8. Classification des isothermes d'adsorption</i>	37
<i>III.9. Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	37
III.9.1 Le modèle de Langmuir.....	38
III.9.2 Le modèle de Freundlich	38
<i>III.10. Les applications de l'adsorption</i>	39
<i>III.11. Conclusion</i>	40

III.1. Introduction

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

III.2. Description du phénomène d'adsorption

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

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

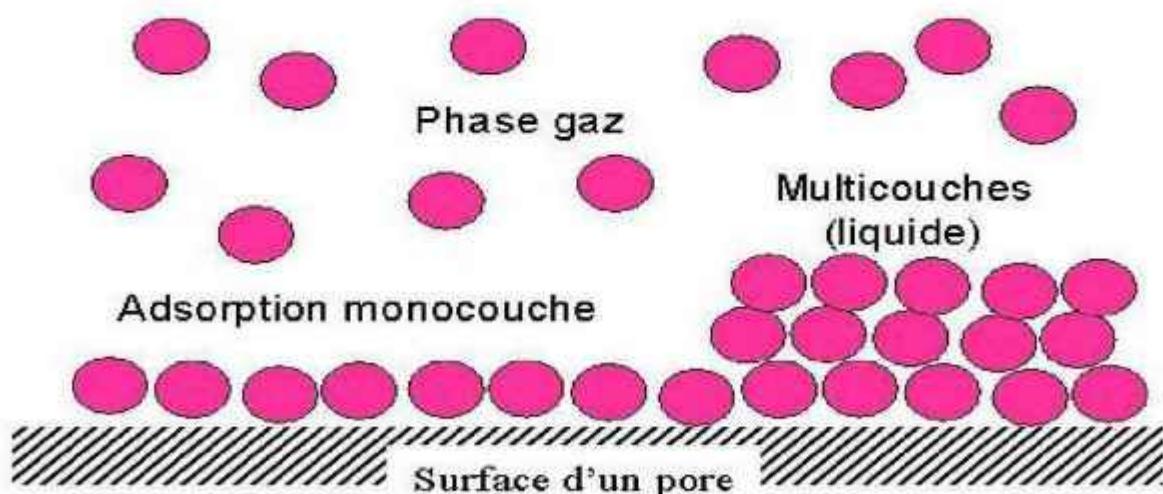


Figure 1: Phénomène d'adsorption [2]

III.3. Caractéristiques de l'adsorption

III.3.1 Adsorption physique [3]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waal. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [4].

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

III.3.2 Adsorption chimique [5]

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

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

III.4. Spécificité de l'adsorption

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

III.4.1 Nature du solide

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

III.4.2 Nature du soluté

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

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

De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

III.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

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

III.5.1 La température

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

III.5.2 pH

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

III.6. Facteurs caractérisant l'adsorbat

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

- ❖ ☐ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- ❖ de sa structure et taille des molécules; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat;
- ❖ de sa solubilité; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée;
- ❖ de sa concentration.

III.7. Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

✓ La surface spécifique

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

✓ La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

✓ La polarité

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

III.8. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

- ✓ **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement;
- ✓ **Les isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat;
- ✓ **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté;
- ✓ **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [6].

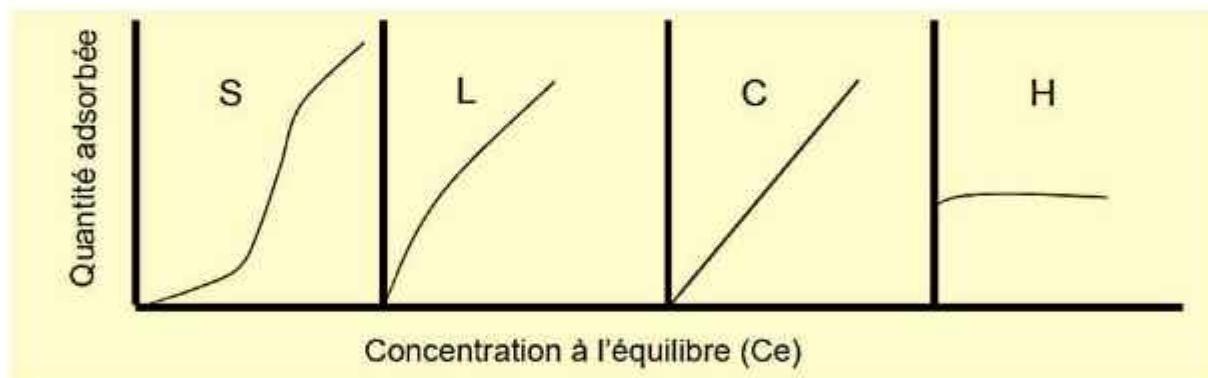


Figure 2: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [7].

III.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [8]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer,

Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

III.9.1 Le modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant [9];

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

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

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1) \quad [10]$$

Avec:

q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées),

et :

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (2) \quad [10]$$

III.9.2 Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme:

$$q_e = K C_e^n \quad (3) \quad [10]$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

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

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

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [11, 12].

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (1) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n . [13]

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (4)$$

III.10. Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- ✓ Séparation gazeuses: cette opération permet la déshumidification de l'aire et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ✓ Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre
- ✓ Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textiles ...etc).
- ✓

III.11. Conclusion

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

References Bibliographiques:

- [1] PELEKANI, C; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon.* 38, 2000, p. 1423-1436.
- [2] ZHANG, J; LI,Y; ZHANG, C; JING,Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root. *J. Hazard. Mater.* 150 (3), 2008, p. 774-782. Chapitre III : Phénomène d'adsorption 74
- [3] TERMOUL, M; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; NAFFRECHOUX, E. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsor. Scien. Techno.* 24, 2006, p. 5.
- [4] AL-DEGS, Y.S; EL-BARGHOUTI, M.I; EL-SHEIKH, A.H; GAVIN, M; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments.* 77(1), 2008, p. 16-23.
- [5] BESTANI, B. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2005.
- [6] MANCEAU, A; MARCUS, M.A; TAMURA, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science.* Rev. Minera. Geoch. 49, 2002, p. 341-428
- [7] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat, 2008.
- [8] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [9] LAUTRETTE, S. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs d'O - et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat, 2004.
- [10] ÖZCAN, A; MINE ÖNCU, E; SAFA ÖZCAN,A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *J. Colloid. Surf A.* 277, 2006, p. 90-97.
- [11] YUPENG, G; JINGZHU,Z; HUI, Z; YANG, S; QI, J; WANG, Z; XU, H. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments.* 66 (2), 2005, p. 123-128. Chapitre III : Phénomène d'adsorption 75

- [12]KAVITHA, D; NAMASIVAYAM, C.Experimental and kinetic studies on methylene blueadsorption by coir pith carbon. Biore.Tachno. 98, 2007, p. 14-21.
- [13] ÖZCAN, A; SAFA ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutionsonto surfactant-modified sepiolite. J. Hazard. Mater B. 125, 2005, p. 252-259.

CHAPITRE VI

Résultats et discussions

Sommaire

VI.1. Etude cinétique du vert malachite:.....	65
VI.1.1. Le temps d'agitation :	65
VI.1.2. Effet de masse d'adsorbant :.....	66
VI.1.3. Effet PH de la solution :.....	66
VI.1.4. Effet de concentration :.....	67
VI.1.5. Effet de température :.....	68
VI.2. Etude cinétique du bleu brillant :.....	68
VI.2.1. Le temps d'agitation :.....	68
VI.2.2. Effet de masse :	69
VI.2.3. Effet PH de la solution :.....	70
VI.2.4 Effet de la concentration :	72
VI.2.5 Effet de température	72
VI.3. Etude thermodynamique :.....	73
VI.3.1 Détermination des paramètres thermodynamiques :	73
VI.3.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	75
VI.3.3 Modèle de Langmuir:	77
VI.3.4 Modèle de Freundlich:.....	78
VI.3.4 Equation du premier pseudo ordre :	79
VI.3.5 Equation du second pseudo ordre :	81

IV.1. Introduction

Le but de cette partie est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous décrirons en premier lieu, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation de notre adsorbant sur l'argile naturelle algérienne.

En deuxième lieu, nous présenterons les techniques de caractérisation des solides obtenus ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Il s'agit de la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge

IV.2. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

IV.2.1. Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le Tableau suivant

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Vert malachite	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	Biochem
Bleu brillant	C ₃ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₁	Biochem
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de haen Riedel-de HaenAG .D- 3016 Seelze 1
Acide chloridrique	HCl	Riedel-de haen Riedel-de HaenAG .D- 3016 Seelze 1 07104
Chlorure de sodium	NaCl	Verdugt .bv.Hollandp .O
Bentonite	-	ENOF

Tableau 1:Récapitulatif des réactifs utilisés

IV.2.2. Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini- 1240 »
- agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating magntic stirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT
- pH-mètre Type HANNA HI 83141
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20

IV.3. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE

IV.3.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

IV.3.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Bougrara. Ce gisement est situé à 25 km au nord de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).[1]

IV.3.1.2 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite, . . .), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres [2].

a) Préparation des échantillons d'argile

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm. [3,4]

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

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

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

c) Lavage avec HCl

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

L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO₃. L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

d) Lavage avec H₂O₂

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H₂O₂ de concentration 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70 °C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillée. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

e) Saturation avec NaCl

L'argile récupérée après lavage à H₂O₂ est dispersée dans 250 ml d'une solution de NaCl (0,5 N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'AgNO₃, elle est ensuite séchée,broyée, tamisée et stockée.

IV.4. Caractérisations de la bentonite brute et sodique

IV.4.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X en utilisant l'appareil de laboratoire de la cimenterie de SAIDA. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

IV.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une autre moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. L'échantillon de la bentonite est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine.

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante:

- Broyage de 93 mg de KBr pur et sec avec 7 mg de bentonite sodique dans un mortier.
- Séchage et stockage du mélange au dessicateur
- Une quantité de l'échantillon KBr – bentonite, sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille.
- Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente.

La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge.

Le spectre IR a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre modèle « Perkin Elmer » à transformé de fourier (FTIR-8300CE).

IV.4.3 Détermination de la perte au feu

Sécher environ 3g d'échantillon dans une étuve à 105°C. Prendre une prise d'essai de 1g, dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit P₁. Introduire dans un four à moufle froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1heure. Retirer le creuset et le mettre dans un dessicateur puis laisser refroidir et peser P₂. La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante:

$$PAF = (P_1 - P_2 / P_1) \times 100 \quad (5)$$

IV.4. 4. Taux d'humidité

Sécher un échantillon de 1g de bentonite (m_0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105°C) puis peser l'échantillon séché (m_1). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100 \quad (6)$$

IV.4.5. Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 \text{ humidité}) \quad (7)$$

IV.4.6. Mesure du pH

Agiter 1g de bentonite avec 25 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre.

IV.4.7. Colloidalité

4g de bentonite est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la déflocculation. Après une agitation de 5 minutes, le mélange est placé dans une éprouvette graduée. Après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloidalité (C%) est mesurée suivant la formule:

$$C(\%) = 100 - V \quad (8)$$

IV.5. REALISATION DES ADSORPTIONS DU VERT MALACHITE PAR LA BENTONITE BRUTE ET SODIQUE

IV.5.1 Réalisation de l'adsorption :

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 250 tours/min) contenant 10 mL de la solution aqueuse du colorant et une masse bien déterminé de la phase solide (vert malachite), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 5 min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre et est ajusté si besoin en début d'expérience avec l'acide chlorhydrique (0,1M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M).

La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

IV.5.2 Procédure de dosage

IV.5.2.1 Détermination de λ_{max}

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

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

IV.5.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

IV.5.3 Optimisation des paramètres d'adsorption

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du colorant par la bentonite brute et sodique, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants:

Etude cinétique

Afin d'optimiser le temps de contact, une étude cinétique a été réalisée. Dans cette partie en a pris en considération la variation de quelques paramètres tels que la concentration initiale du colorant, la température, le pH et la masse d'argile.

Effet du temps d'agitation et de la concentration initiale du colorant

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyer de 50 mL à deux concentrations 50 mg/L, une masse de 0.01g de la bentonite est ajoutée à 10 mL de la solution contenant le colorant. Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 250 tour/min. les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

Effet de la masse d'argile

Les expériences sont suivies pendant 1 heure d'agitation à ($T = 20^{\circ}\text{C}$) pour une concentration initiale constante du colorant (50 mg/L) et pour des masses variables de bentonite allant de 0.001 ,0.002, 0.003,0.006 ,0.01, 0.02g

Effet de pH

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyer de 50 ml à différentes pH initial [2, 3, 4, 8, 9 et 10]. Des masses constantes 0.01g ont été ajoutées à des solutions contenant le colorant (50 mg/L). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 250 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

Effet de concentration

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyer de 50 mL à différentes concentrations 10, 25, 50, 75, 100,120 à une masse constante d'argile de 0.01g ont été ajoutées à des solutions contenant le colorant (50 mg/L, pH = 4 ,32). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 250 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

Effet de la température

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyer de 50 ml à différentes températures 20, 35 ,50 et 70 °C. Des masses constantes de 0.01g ont été ajoutées à des solutions contenant le colorant (50 mg/L, pH = 4.32). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 250 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

IV.6. EVALUATION

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

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100 \quad (9)$$

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

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (10)$$

Où

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/L), V : le volume de la solution (L), m : la masse de l'adsorbant (g).

References Bibliographiques:

- [1] KANNAN, N; SUNDARAM, M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study. *Dyes and pigments.* 51, 2001, p. 25-40.
- [2] CHUN, H; WANG, Y; TANG, H. Preparation and characterization of surface bondconjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalytic of azo dyes. *Appli. Cataly B. enviro.* 30, 2001, p. 277- 285.
- [3] SHIN, H.S; LEE, J.K. Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge. *Korea. J. Chem Eng.* 23(3), 2006, p. 188-193.
- [4] AL BARIDJI, S ; ALAMINE, M ; KABLI, H ; LACHERAI, A ; EL BOURINE, A. Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie.* 9, 2006, p. 1314-1321.

CHAPITRE V

Caractérisation Des Absorbants : Résultats et Interprétations

Sommaire

<i>V.1. Introduction :</i>	52
<i>V.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation</i>	52
V.2.1. Paramètres de l'argile.....	52
V.2.2. Analyse chimique de l'argile	53
<i>V.3. Interprétation des résultats:</i>	53
V.3.1. Purification et l'activation thermique de l'argile utilisée:.....	53
<i>V.4. Caractérisation des matériaux argileux :</i>	54
V.3.2. V.4.1 Examen par Spectroscopie infrarouge :.....	54
V.3.3. V.4.2 Diffraction RX.....	56
V.4.3 Examen par la Microscopie Electronique à Balayage	58
V.4.4 Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS) :	58
<i>V.5. ÉTUDE DE LA SORPTION DE VERT MALACHITE ET BLEU BRILLANT EN MILIEU AQUEUX PAR LA BENTONITE</i>	60
V.5.1 Principe de la colorimétrie.....	60
<i>V.6. Vert malachite :</i>	61
V.6.1 Détermination de λ_{max}	61
V.6.2 Courbe d'étalonnage	61
<i>V.7. Bleu brillant :</i>	62
V.7.1 Détermination de λ_{max} de bleu brillant :.....	62
V.7.2 Vérification de la loi de Beer Lambert	63

V.1. Introduction :

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption, le degré de sélectivité souhaité, la propriété mécanique et thermique, et bien sur le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères (L'abondance). L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite; elle provient du gisement de Roussel (Maghnia). Afin d'améliorer ses performances, l'argile a subit des traitements chimique et physique ; et pour bien augmenter son affinité pour les produits organiques, la montmorillonite a été modifiée avec un polycation métalliques à base de titane [1]. Le choix de ces modes de modification nous a été dicté par des résultats de travaux antérieurs qui laissent prévoir un accroissement considérable de la capacité d'adsorption de la montmorillonite. [2].

Dans ce chapitre, nous allons exposer et discuter les résultats obtenus sur les caractérisations des adsorbants synthétisés à base de bentonite

V.2. Méthodes d'analyses et de caractérisation

V.2.1. Paramètres de l'argile

Paramètres	Perte au feu (%)	Humidité (%)	Densité	Indice de gonflement (%)	Colloidalité (%)	pH
Valeurs	8,4	6,15	3,68	1,71	24	10,61

Tableau 1:Quelques paramètres de l'argile [3]

Le taux d'humidité explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100°C.

Le pH du surnagent est basique qui due aux sels solubles comme les carbonates et bicarbonates alcalins, qui rentre dans la composition de la bentonite.

Chapitre V : Caractérisation Des Absorbants

La colloidalité et assez importante causé probablement à une forte ionisation des particules de notre argile.

V.2.2. Analyse chimique de l'argile

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite, sont donnés par le tableau.

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Bentonite brute (% massique)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
Bentonite traitée (% massique)	68,80	15,7	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

Tableau 2 : Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de l'argile [4]

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. La valeur du rapport SiO₂ /Al₂O₃ est égale à 3,41. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [5]. Au vu de la prépondérance du pourcentage de sodium sur celui du calcium, ceci suggère que cette argile est de type sodique.

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO₂ /Al₂O₃ sont égale à 4,62 et 4,38. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [6]. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium après le lavage par NaCl.

V.3. Interprétation des résultats:

V.3.1. Purification et l'activation thermique de l'argile utilisée:

L'argile notée ANC a subi une sédimentation afin d'éliminer quartz et cristobalite dont le diamètre des particules est inférieur à 2µm. Ensuite, elle est traitée chimiquement par HCl (0.5 M), et l'eau oxygénée (H₂O₂) pour éliminer les carbonates et la matière organique. Après

Chapitre V : Caractérisation Des Absorbants

chaque opération l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination totale de chlore (test au AgNO_3). La saturation de celles-ci par du sodium est effectuée par NaCl (1N). L'opération est répétée jusqu'à ce que le surnageant ne contienne plus de chlore (test au AgNO_3).

Les procédés de purification permettent d'éliminer des impuretés, la majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm . l'argile obtenue est notée (ANa) .

V.4. Caractérisation des matériaux argileux :

V.4.1 Examen par Spectroscopie infrarouge :

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 98 mg de KBr). La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

L'examen des spectres IRTF des échantillons d'argile brute, purifiée: ANC, ANa, ANa respectivement (figure 3) laisse apparaître les bandes d'absorption des groupements hydroxyles OH, de la liaison Si-O et celle de M-OH avec ($M = \text{Al, Mg, Fe}$). La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature révèle des similitudes, ce qui nous a permis facilement l'attribution des fréquences de vibrations observées.

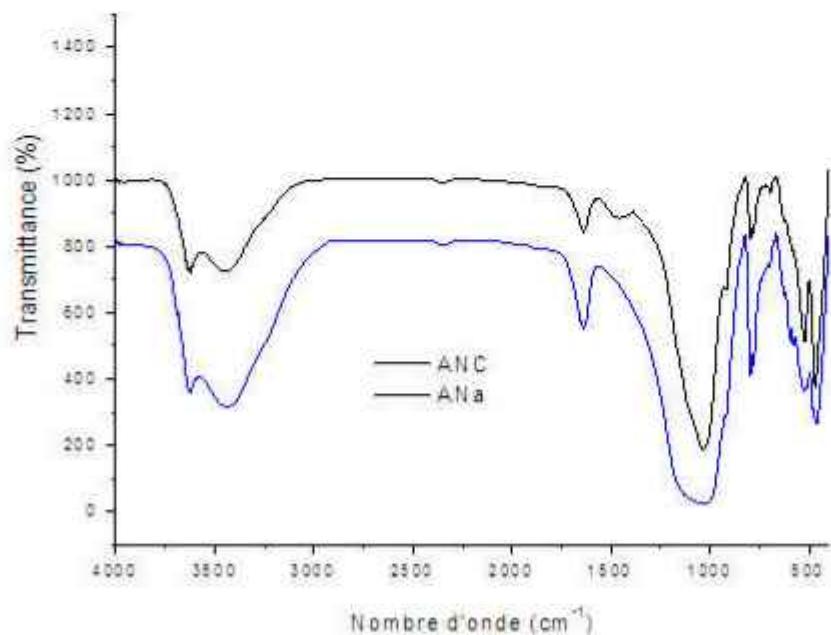


Figure 1 : Spectre Infrarouge de l'argile brute et sodée [7]

Chapitre V : Caractérisation Des Absorbants

Nous préparons le mélange de poudre à analyser en le broyant finement avec du KBr (2 mg de la poudre avec 98 mg de KBr). La pastille est préparée en comprimant le mélange dans une matrice en acier.

L'examen des spectres IRTF des échantillons d'argile brute, purifiée, calcinée : ANC et ANa respectivement, figure 7, laisse apparaître les bandes d'absorption des groupements hydroxyles OH, de la liaison Si-O et celle de M-OH avec ($M = Al, Mg, Fe$). La comparaison des spectres obtenus avec ceux de la littérature [8] révèle des similitudes, ce qui nous a permis facilement l'attribution des fréquences de vibrations observées.

Groupement OH :

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

-Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle 3200-3750 cm^{-1} , avec un pic intense à 3630 et 3657 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspondent aux vibrations d'elongation des groupements OH de la couche octaédrique.

-La bande d'absorption qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

Liaison Si-O :

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

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

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

Liaisons M-OH ($M = Al, Mg, Fe$)

-Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 775 et 800 cm^{-1} [19].

-Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 797, 778 et 695

cm^{-1} . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 515, 396 et 372 cm^{-1} .

La comparaison des spectres IRTF, figure 7, de l'argile brutes et sodée, laisse apparaître la disparition de certaines bandes d'absorption du spectre de l'argile purifiée principalement la bande située à 1460 cm^{-1} caractéristique des carbonates, suite à la disparition des impuretés. En outre, nous constatons un déplacement les bandes fines de vibration d'elongation des groupements OH situées à 3625 cm^{-1} et un massif centré à 3430 cm^{-1} vers 3632 cm^{-1} et 3465 cm^{-1} respectivement. Les spectres révèlent en outre un glissement de la bande de valence des groupements OH centrés vers 1636 cm^{-1} à 1632 cm^{-1} [8]. Un affinement de la bande de déformation localisée vers 1062 cm^{-1} est observé, aussi, montrant la disparition de la quasi-totalité des groupements OH et molécules d' H_2O à savoir : l'eau de constitution, l'eau adsorbée et l'eau interstitielle.

V.4.2 Diffraction RX

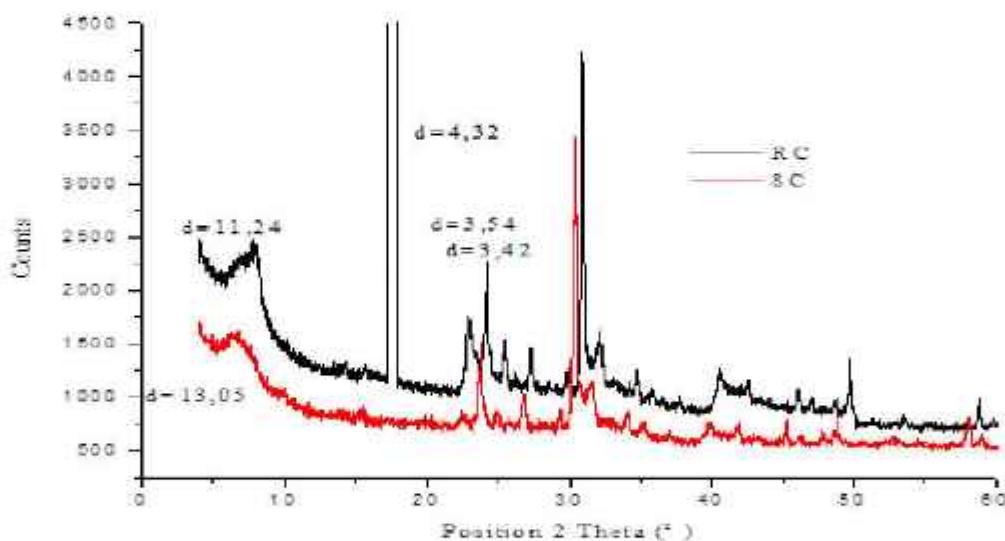


Figure 2 : diffraction RX [8]

Chapitre V : Caractérisation Des Absorbants

<i>Angle 2θ (°)</i>	<i>Distance (Å)</i>	<i>Plan (hkl)</i>	<i>Phases</i>
7,00	12,61	(001)	Montmorillonite
12,48	7,08	(002)	Montmorillonite
19,99	4,43	(110), (020)	Montmorillonite
20,5	4,32	N.I	Quartz
25,08	3,54	(003)	Illite
26,00	3,42	N.I	Cristobalite
28,5	3,12	N.I	Calcite
35,41	2,53	(200)	Montmorillonite
36,00	2,45	(131)	Illite

Tableau 3:Caractérisation de l'argile brute par RX [8]

<i>Angle 2θ (°)</i>	<i>Distance (Å)</i>	<i>Plan (hkl)</i>	<i>Phases</i>
5,68	15,52	(001)	Montmorillonite
19,78	4,48	(110), (020)	Montmorillonite
25,61	3,47	(003)	Illite
35,13	2,55	(200)	Montmorillonite
36,00	2,13	(131)	Illite

Tableau 4:Caractérisation de l'argile purifiée par RX [8]

D'après les résultats reportés dans les tableaux, nous remarquons que les impuretés tels que le quartz, la calcite et la cristobalite sont éliminées en grande partie lors de la purification.

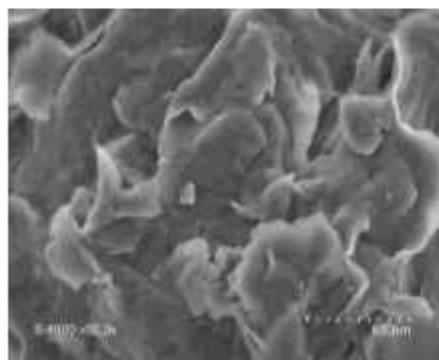
L'examen de ces spectres confirme la bonne purification de l'argile puisque l'on remarque :

- une intensification des raies d'ordre (001) localisées à $2\theta = 5,7$ et 29° relatives à la montmorillonite.
- une disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26.8^\circ$.
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par ces impuretés surtout vers $2\theta = 15$ et 17° .[8]

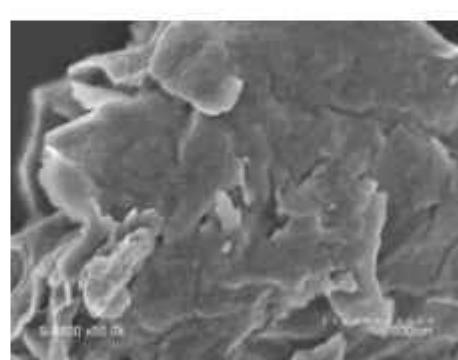
V.4.3 Examen par la Microscopie Electronique à Balayage

Afin de mieux voir la microstructure des matériaux avant et après l'adsorption, nous avons procédé à leur analyse par microscopie électronique à balayage. [8]

-Pour l'argile brute ANC et sodée ANa, l'échantillon présent la morphologie de type rose des sables habituellement observée dans le cas de la montmorillonite naturelle. L'observation de la montmorillonite par microscopie électronique à balayage met en évidence des particules de tailles très variables de 0,5 à 10 μm de diamètre, le plus souvent rassemblées en agrégat.[8]



ANC[8]



ANa [8]

V.4.4 Examen par la Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDS) :

L'analyse est dispersive en énergie des rayons X des éléments présents dans des solides de la montmorillonite brute et sodée. L'analyse quantitative permet de déterminer et analyser leur composition face aux erreurs expérimentales. Les résultats de cette analyse sont regroupés dans les 3 tableaux.

Avec l'argile brute et sodée nous notons aussi que les composants de l'argile par ordre d'abondance sont O, Si, Al, K, Na, Fe, Mg, Ca et Cl. Les tableaux montrent en outre que la

Chapitre V : Caractérisation Des Absorbants

valeur de l'abondance de Na de l'argile sodée est supérieure à celle de l'argile brute, ceci est du à la bonne purification par NaCl. [8]

<i>Etat naturel</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Composition										
chimique	3.33	57.52	1.85	1	6.83	24.72	0.16	2.52	0.36	1.70
(% P)										

Tableau 5 : Analyse chimique de l'argile brute [8]

<i>Etat naturel</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Cl</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>
Composition										
chimique	3.96	60.62	2.8	1.60	9.18	18.96	0.17	1.04	0.58	1.09
(% P)										

Tableau 6: Analyse chimique de l'argile sodée [8]

Full scale counts: 3877

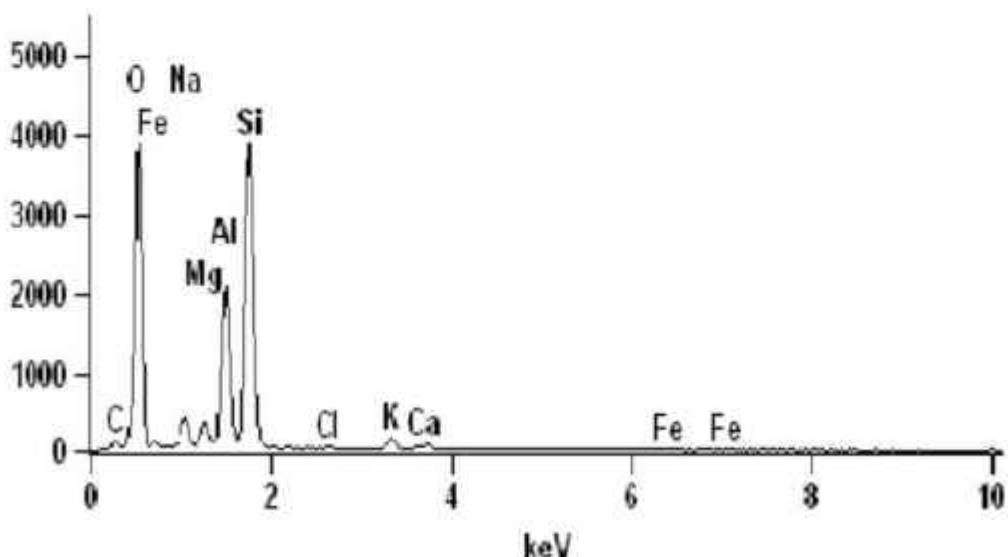


Figure 3:Spectre d'EDS de la Montmorillonite brute.[8]

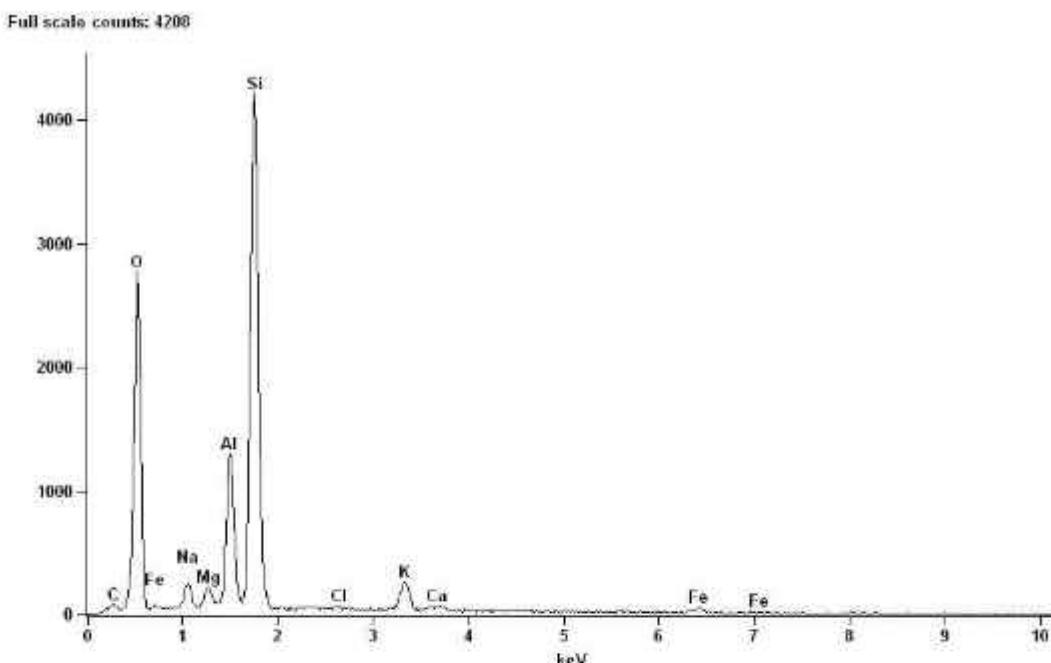


Figure 4: Spectre d'EDS de la Montmorillonite sodée [8]

V.5. ÉTUDE DE LA SORPTION DE VERT MALACHITE ET BLEU BRILLANT EN MILIEU AQUEUX PAR LA BENTONITE

V.5.1 Principe de la colorimétrie

La colorimétrie consiste à faire passer un flux de lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 à travers une solution à analyser et mesurer l'intensité I transmise à la sortie de la solution. Cette intensité dépend essentiellement de la concentration de la solution étudiée ou de la solution absorbante et de l'épaisseur de la cuve.

Cette dépendance est exprimée par la loi de Lambert-Beer donnée par la relation suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (11)$$

A : absorbance ou densité optique

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergeant de la solution

ε : coefficient d'extinction molaire

l : longueur de parcours optique

V.6. Vert malachite :

V.6.1 Détermination de λ_{\max}

Une concentration de 10 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant.

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 617 nm, cette dernière est celui de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

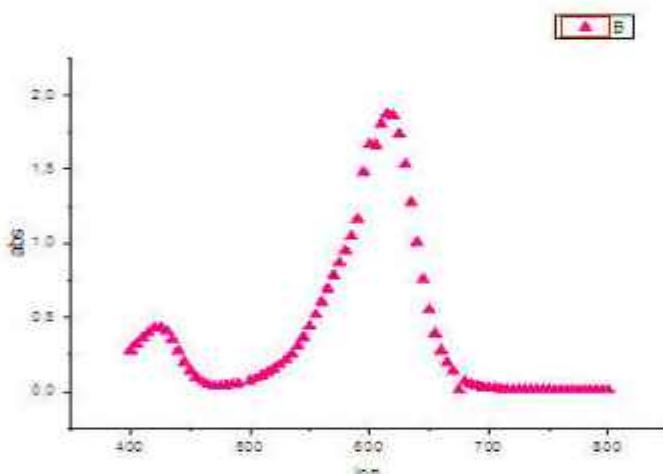


Figure 5:Détermination de λ_{\max} du vert malachite

V.6.2 Courbe d'étalonnage

C (mg/l).	0	10	5	2.5	1.25
Adsorption	0	1.77212	0.82667	0.39720	0.19040

Tableau 7 : Etalonnage de bleu brillant

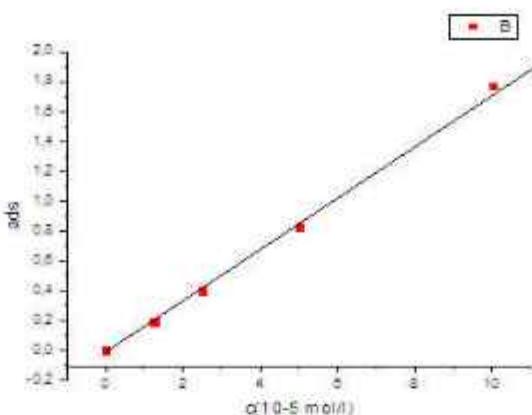


Figure 6:Courbe d'étalonnage de vert malachite

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage du colorant étudié est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation : $y = 15.903 X$.

V.7. Bleu brillant :

V.7.1 Détermination de λ_{max} de bleu brillant :

Une concentration de 50mg/l a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale λ_{max} du colorant

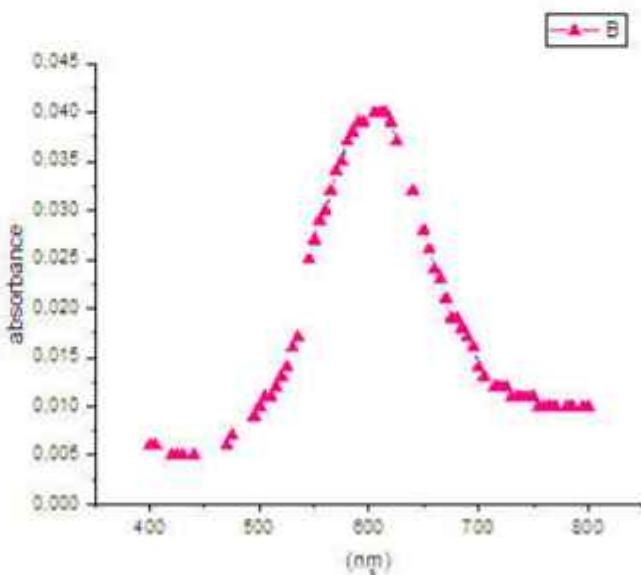


Figure 7:Spectre visible d'une solution de bleu brillant

La figure montre que l'absorption maximale correspond à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$.

V.7.2 Vérification de la loi de Beer Lambert

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. Dans ce but, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale, les absorbances. Des échantillons de solutions de colorant de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (50mg/L).

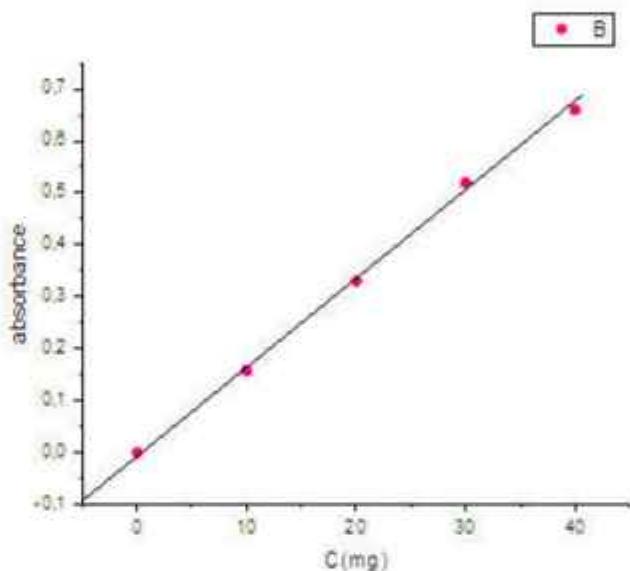


Figure 8: Courbe d'étalonnage de bleu brillant

- Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans Le domaine 0-20mg/L de concentration en colorant.
 - La courbe d'étalonnage établie nous permet de calculer les coefficients d'extinction molaire. L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A = \epsilon \cdot C \cdot l$ avec un coefficient de régression ($R^2=0.998$). La concentration en colorant de bleu brillant est exprimée en mg/L

Référence bibliographiques :

- [1]. Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [2]. AIPEA(association internationale pour l'étude des Argiles),newsletter n°32,february 1996
- [3]. Boucher ,meunier Aer sardinier p, « Minéraux argileux : structure cristalline,identification par diffraction de rayon X ,BULLETIN Elf Exploration production,memoires23 , p.136.pau.2000.
- [4]. Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome1) », Ed. Masson, p. 184, Paris, 1982.
- [5].Deng Y., White G.N. et Dixon J.B., « effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite », Journal of colloid and interface science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.
- [7].mailot G., « géologie des argiles : Altérations, Sédimetallogie, géochimie », Masson et Cie, p. 35 Paris, 1964.
- [8].A.Ramdani « reduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par retention d'ions fluorures sur des matériaux naturels actives : comparaison avec les procédés membranaires ».thèse de doctorat

CHAPITRE IV

Résultats et interprétation

Sommaire

IV.1. Introduction.....	43
IV.2. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES.....	43
IV.2.1. Réactifs utilisés.....	43
IV.2.2. Appareils et instruments utilisés.....	44
IV.3. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE	44
IV.3.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique.....	44
IV.3.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux	44
IV.3.1.2 Purification de l'argile	44
IV.4. Caractérisations de la bentonite brute et sodique.....	45
IV.4.1 Analyse chimique.....	46
IV.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	46
IV.4.3 Détermination de la perte au feu.....	46
IV.4.4. Taux d'humidité.....	47
IV.4.5. Indice de gonflement (IG).....	47
IV.4.6. Mesure du pH.....	47
IV.4.7. Colloidalité.....	47
IV.5. REALISATION DES ADSORPTIONS DU vert malachite PAR LA BENTONITE BRUTE ET SODIQUE.....	47
IV.5.1 Réalisation de l'adsorption :	47
IV.5.2 Procédure de dosage	48
IV.5.2.1 Détermination de λ_{max}	48
IV.5.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	48
IV.5.3 Optimisation des paramètres d'adsorption.....	48
IV.6. EVALUATION.....	49

VI.1. Etude cinétique du vert malachite:

VI.1.1. Le temps d'agitation :

Les cinétique des réactions sont suivies à (20C°) pour un temps variable de 1min à 180min et une masse constante de bentonite brute et sodé ($m=0.01\text{g}$) et de solution de concentration initiale $C=50\text{mg/l}$. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure : les courbes de l'argile brute et sodé

Les résultats montrent que l'adsorption est rapide et le rendement d'adsorption augmente avec le temps d'agitation

Le temps nécessaire pour une décoloration complète de 60min d'agitation est suffisante pour atteindre l'équilibre.

Le taux adsorbés en vert malachite est élevé avec ANa puis ANc

Ce temps d'une 60min sera fixé comme temps de contact d'adsorbant .adsorbat pour la suite des expérimentations.

Les courbes montrent que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 90.64% et 96.69% pour ANc et ANa respectivement

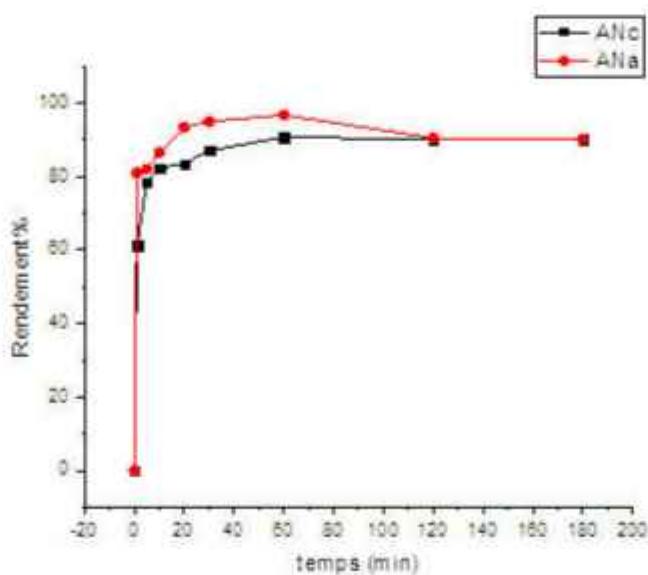


Figure 1 : effet de temps d'agitation sur le rendement d'élimination de vert malachite

par la bentonite brute et sodé à température ambiante $C_0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$, $\text{PH}_i=4.32$

VI.1.2. 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 [1].sont choisies : 0.001, 0.002, 0.003, 0.006, 0.01 ,0.02g .Chaque masse est mise en contact avec une solution de concentration fixée pendant un temps de contact d'une heure. Les courbes représentées sur la figure

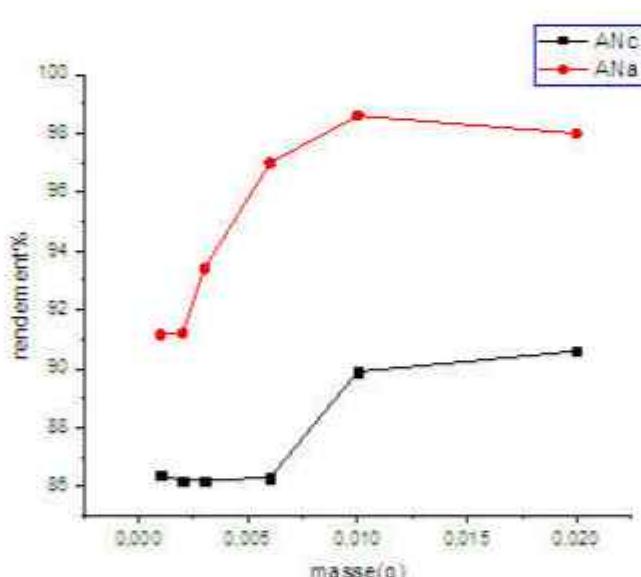


Figure 2 : Effet de la masse d'adsorbant (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $C_0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $t=60\text{min}$, $m=0.01\text{g}$, $T=20\text{C}$ $\text{PH}_i=4.32$

Au vue de la figure le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse en adsorbant pour atteindre le maximum à 0.01g.

Les courbes montre les taux adsorbés en colorant sont très élevés avec l'argile sodé ANa puis avec l'argile brute ANc

VI.1.3. Effet 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. [2].

Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH [3].. Pour cela, nous avons représenté sur la figure 12 les variations des % d'élimination du colorant en fonction du pH du milieu de 2 à 10, par l'ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M) pour l'ajuster à la valeur désirée.

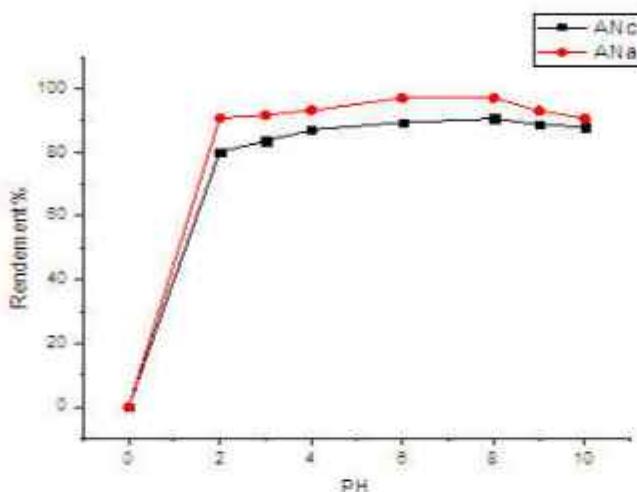


Figure 3: effet de PH (bentonite brute) sur l'évolution du rendement d'élimination
V=10ml,t=60min ,m=0.01g ,T=20C

De la figure les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant sur l'argile (brute, sodé) à différents PH_i, nous observons que le rendement d'adsorption de vert malachite par l'argile bute et sodé augmente d'autant plus que le PH_i augmente. A partir de PH 8 le rendement d'élimination est maximal. L'efficacité d'adsorption diminue à des PH_i supérieurs à 8.

VI.1.4. Effet de concentration :

Les résultats obtenus dans la figure montre que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de vert malachite jusqu'à la saturation des sites de nos argile actifs.

L'adsorption au colorant est plus marquant avec l'argile sodée ANa puis avec l'argile brute ANC .

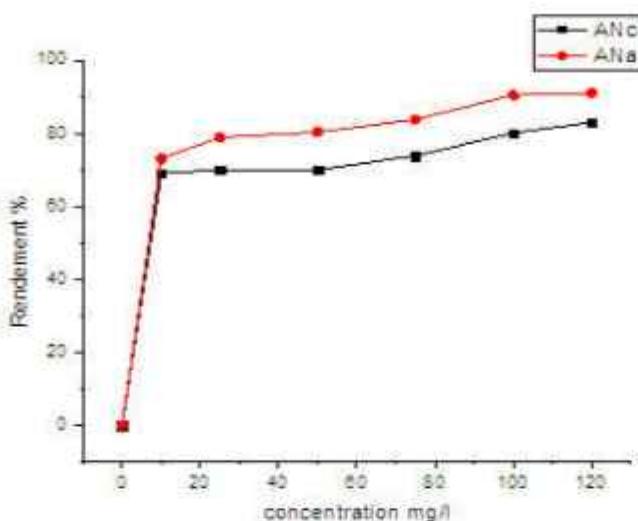


Figure 4: effet de la concentration (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $V=10\text{ml}, t=60\text{min}, m=0.01\text{g}, T=20^\circ\text{C} \text{ PHi}=4.32$

VI.1.5. Effet de température :

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption du colorant sur l'argile brute et sodé et ponté, une série d'expériences a été menée à diverses températures [4] comprises entre 20 et 70 $^\circ\text{C}$

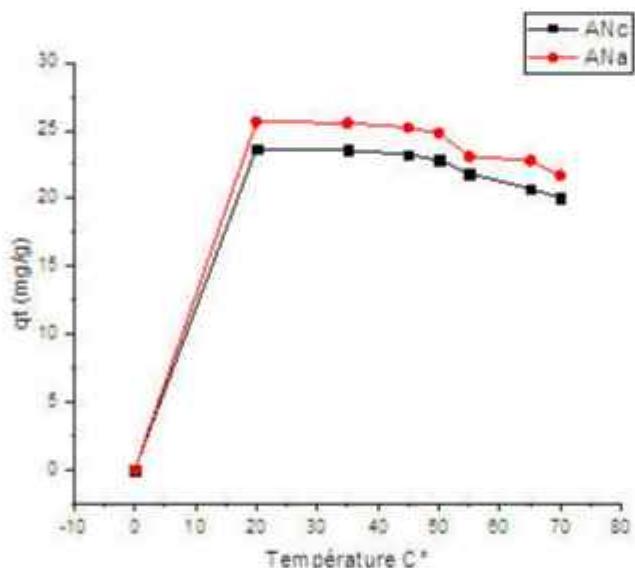


Figure 5: effet de la température (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination $C_0=50\text{ mg/l}, V=10\text{ml}, t=60\text{min}, m=0.01\text{g}, T=20^\circ\text{C} \text{ PHi}=4.32$

La cinétique d'adsorption rapide pendant la première minute de réaction peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant

Les remarques s'imposent sur la quantité du colorant adsorbé qui diminue lorsque la T_c° augmente pour les deux argiles brute et sodé

On peut conclure que l'adsorption est exothermique.

VI.2. Etude cinétique du bleu brillant :

VI.2.1. Le temps d'agitation :

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du colorant bleu brillant sur la bentonite sodique est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption pour une quantité précise d'adsorbant **0.01g** qui est ajoutée à 10 ml de solution bleu brillant de concentration initiale 50 mg /L

Les résultats montrent que l'adsorption est rapide et le rendement d'adsorption augmente avec le temps d'agitation.

Le temps nécessaire pour une décoloration complète de 30min d'agitation est suffisant pour atteindre l'équilibre.

Le taux adsorbé en bleu brillant est élevé avec ANa puis ANC.

Ce temps d'une 30 min sera fixé comme temps de contact d'adsorbant-adsorbat pour la suite des expérimentations.

Les courbes montrent que le maximum d'adsorption est atteint avec le rendement d'adsorption 70% et 71% pour ANC et ANa respectivement.

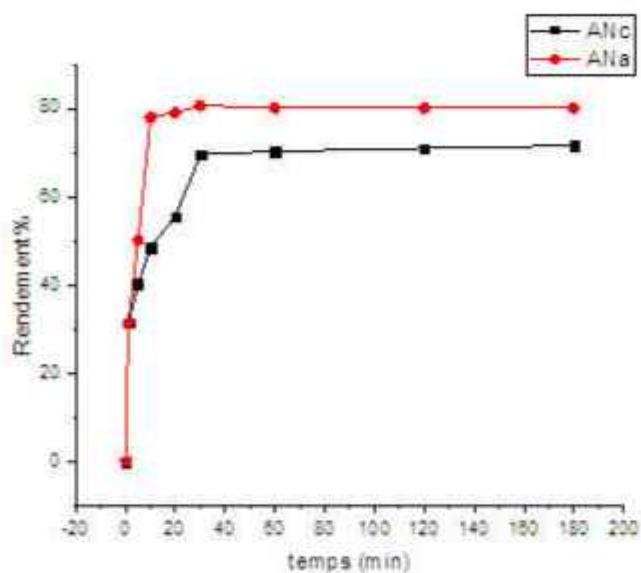


Figure 6: effet de temps d'agitation sur le rendement d'élimination de bleu brillant par la bentonite brute et sodique à $T=20\text{C}^{\circ}$, $C_0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$

VI.2.2. Effet de masse :

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant une série d'expérience a été menée pour diverses masses d'argiles(brute et sodé) ; chaque masse est mise en contact avec 10mL de solution du BB (50 mg/L) sous agitation constante durant le temps d'équilibre pour chaque types d'argiles et à pH=. Les courbes exprimant l'effet de la masse d'adsorbant sont représentées sur la Figure

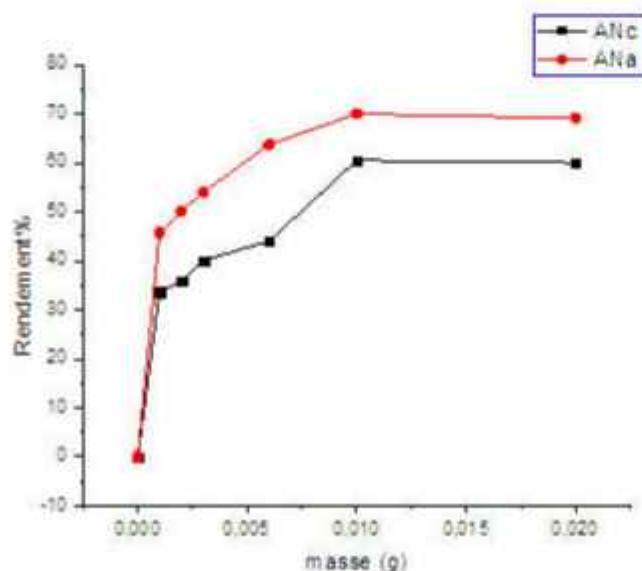


Figure 7 : effet de la masse sur le rendement d'élimination de BB par la bentonite brute et sodé à $T=20\text{C}^{\circ}$, $C_0=50 \text{ mg/l}$, $V=10\text{ml}$, $m=0.01\text{g}$, $\text{PHi}=5.34$

Au vue de la figure le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse en adsorbant pour atteindre le maximum à 0.01g.

Les courbes montre les taux adsorbés en colorant sont très élevés avec l'argile sodé ANa puis avec l'argile brute ANC

VI.2.3. Effet 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.

Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. Pour cela, nous avons représenté sur la figure 18 les variations des % d'élimination du colorant en fonction du pH du milieu de 2 à 10, par l'ajout de HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M) pour l'ajuster à la valeur désirée.

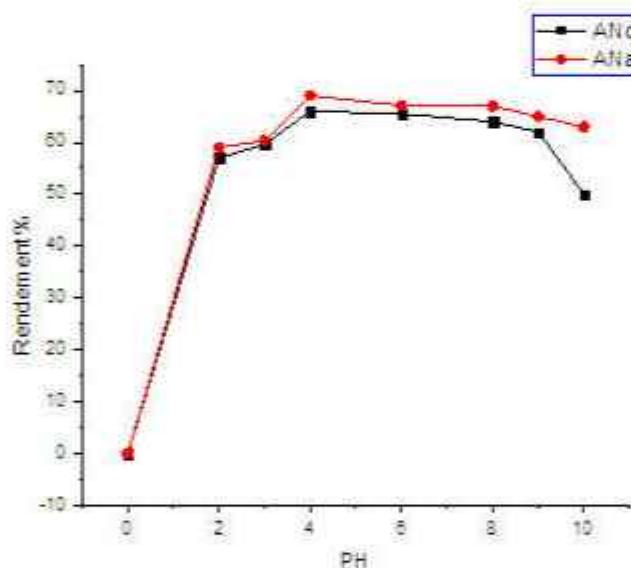


Figure 8 : effet de PH (bentonite brute et sodé) sur l'évolution du rendement d'élimination
V=10ml,t=30min ,m=0.01g ,T=20C°

Il ressort des résultats obtenus sur la Figure 18 que l'influence du pH sur l'adsorption est déterminante car :

- L'influence du pH est marquante pour l'argile sodée et brute.

- L'adsorption croît avec le pH jusqu'à pH= 4
- L'adsorption particulièrement défavorisée à pH basique [5.6].

On peut expliquer ces évolutions comme suit [7]:

- A pH faible : l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : L'ajout des cations H⁺ crée une charge positive, les anions en solution seront donc plus attirés vers cette surface, ce qui défavorise l'adsorption du B. cationique.
- A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe : les OH⁻ se lient davantage et une charge négative se développe, donc les cations en solution seront à leur tour attirés par la surface

VI.2.4 Effet de la concentration :

Les résultats obtenus dans la figure montre que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de vert malachite jusqu'à la saturation des sites de nos argile actifs. [8]

L'adsorption au colorant est plus marquant avec l'argile sodée ANa puis avec l'argile brute ANC.

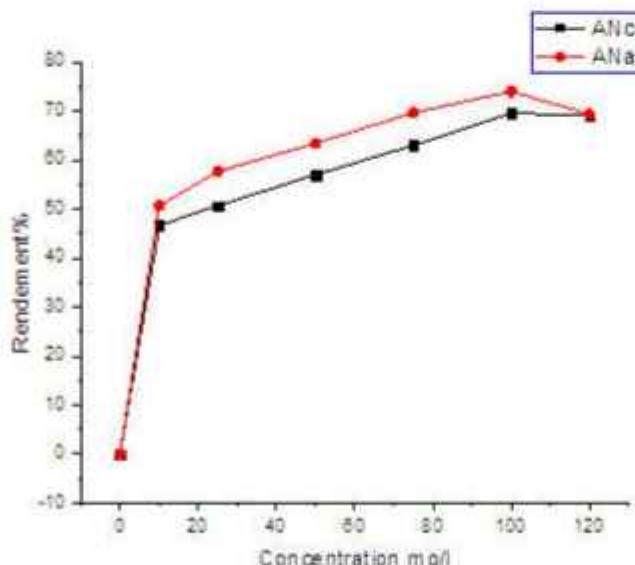


Figure 9: effet de concentration sur le rendement d'élimination de bleu brillant par la bentonite brute et sodé à T=20C° , V=10ml ,m=0.01g , PHi=5.32

VI.2.5 Effet de température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption du bleu brillant sur l'argile sodé et brute , des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (entre 20°C et 70°C). Les expériences ont été réalisées (10 ml, m=0.01g, pH initial).

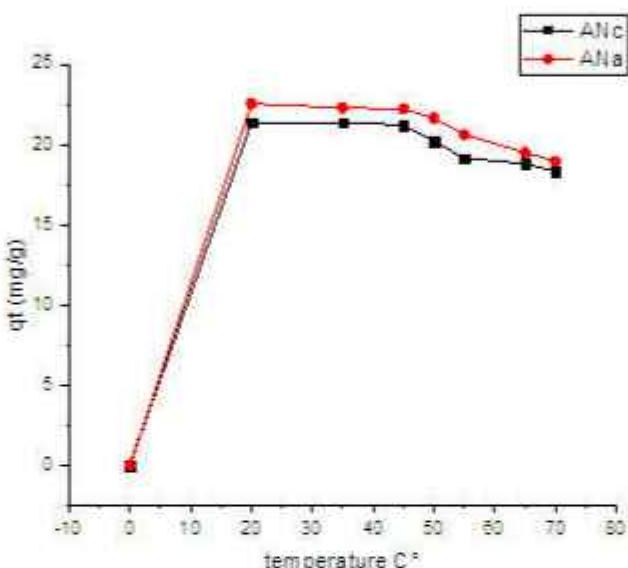


Figure 10:effet Température sur le rendement d'élimination de bleu brillant par la bentonite brute à T=20C° , C0=50 mg/l , V=10ml ,m=0.01g , PHi=5.32

La cinétique d'adsorption rapide pendant la première minute de réaction peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup Plus important que celui des sites restant

Les remarques s'imposent sur la quantité du colorant adsorbé qui diminue lorsque la Tc° augmente pour les deux argiles brute et sodé

On peut conclure que l'adsorption est exothermique.

VI.3. Etude thermodynamique :

VI.3.1 Détermination des paramètres thermodynamiques :

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (12)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (15)$$

Où :

Kc: Constante d'équilibre,

T: Température absolue (K),

C₀: Concentration initiale du colorant,

C_e: Concentration à l'équilibre du colorant,

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K),

ΔS° et ΔH° : entropie et enthalpie d'adsorption

ΔG° : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption

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

D'après la Figure 11, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation.

Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau 1

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol)					
-19,94	44,45	293K	308K	318K	323K	338K	343K
		-13,04	-33,63	-34,34	-37,42	-40,14	-45,5

Tableau 1 : Paramètres thermodynamiques

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du colorant par la bentonite suit un processus exothermique. $\Delta S^\circ > 0$ indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'extraction est spontané.

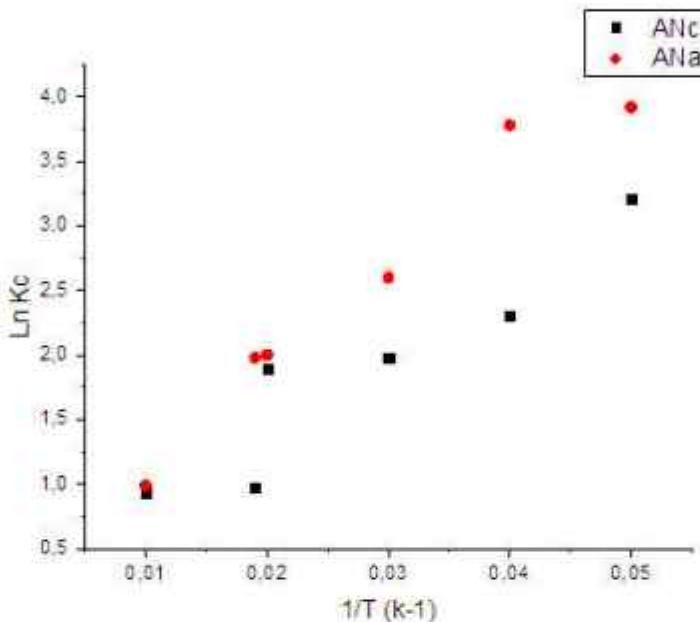


Figure 11: Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$

VI.3.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Cette étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre. [8]

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur la bentonite par les modèles de Langmuir et Freundlich, ont été réalisée avec les formes linéarisées. Les graphes représentants les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont tracés sur les Figures 12 et 13.

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée des droites avec des coefficients de corrélation satisfaisante. Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues

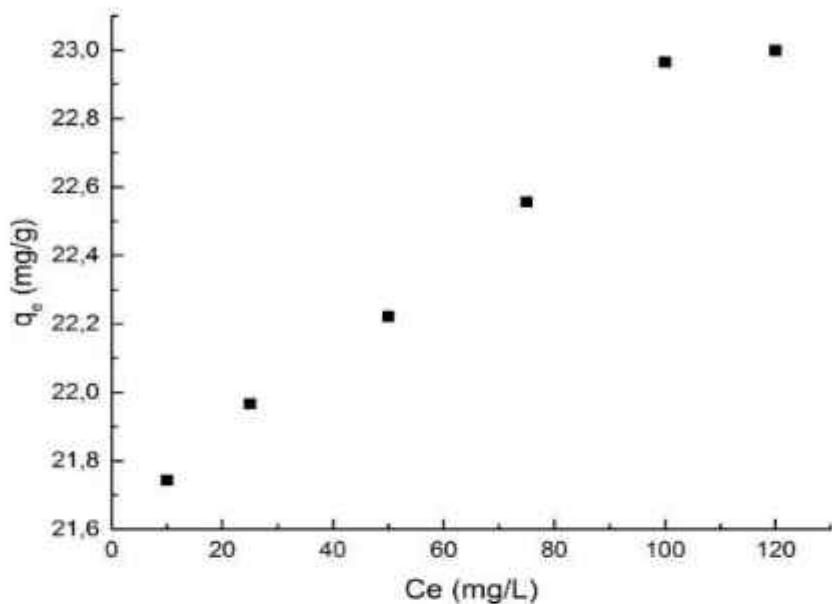


Figure 12 : Isotherme d'adsorption ANc, m/v= 1g/L, T = 20°C.

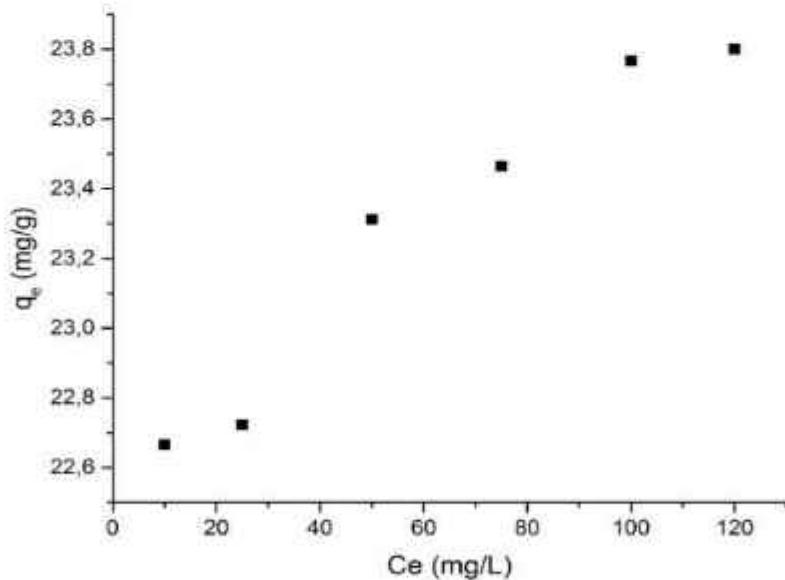


Figure 13: Isotherme d'adsorption ANa, m/v= 1g/L, T = 20°C.

La courbe présente l'isotherme L indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche. Un comportement similaire a été obtenu dans le cas d'adsorption du colorant sur une montmorillonite [8]

- ◆ L'argile naturelle à un pouvoir d'adsorption limité 23mg/g
- ◆ L'argile sodée à un pouvoir d'adsorption élevé de l'ordre de 23.08mg/g.

VI.3.3 Modèle de Langmuir:

D'après les figures ci-dessus nous déduisons que les deux modèles sont adéquats pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées. La capacité maximum d'adsorption pour former une monocouche est de 94.9 mg/g.

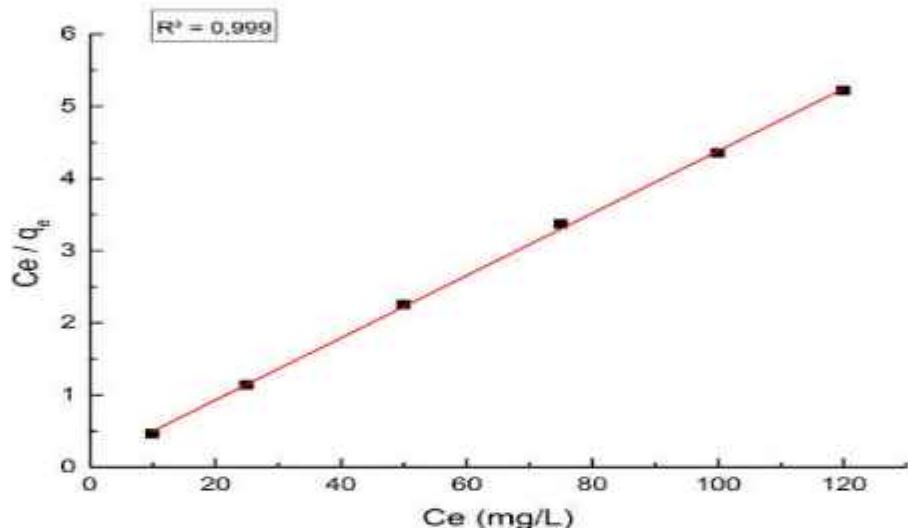


Figure 14 : Ajustement à la loi de Langmuir ANc

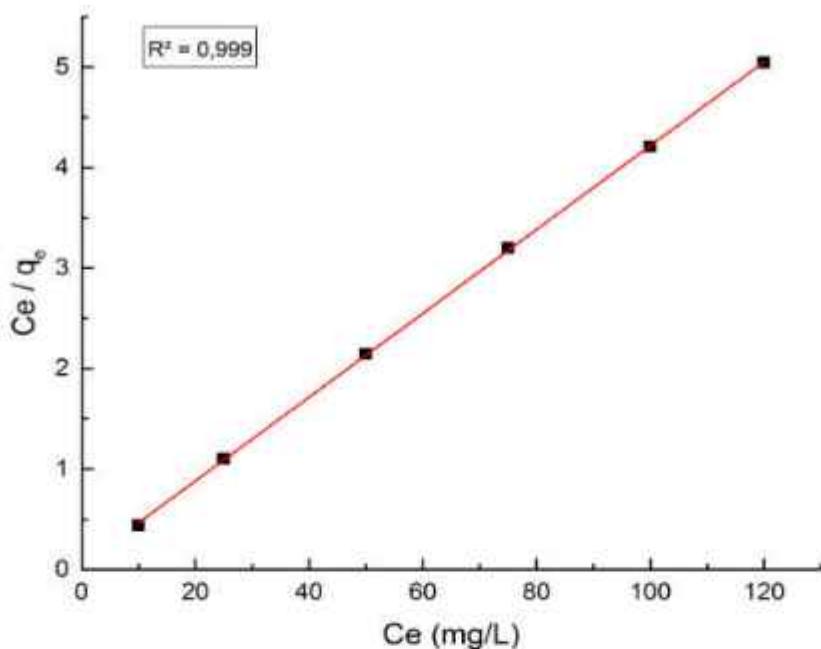


Figure 15: Ajustement à la loi de Langmuir ANa

VI.3.4 Modèle de Freundlich:

Le graphe représentatif de l'équation $\log q_e = f(\log C_e)$ est donné sur la figure 16, pour les trois matériaux.

Dans l'équation de Freundlich, $1/n_f$ représente la pente de la droite. Lorsque ce rapport $1/n_f$ est égal à l'unité, cela signifie qu'il y a une répartition constante de soluté entre l'adsorbant et la phase liquide. Dans le cas des courbes relatives aux matériaux qui ont des valeurs $1/n_f$ différentes de l'unité, les isothermes correspondantes ne sont pas linéaires, ce qui indique qu'il devient de plus en plus difficile pour une molécule ou un ion de trouver un site adsorbant disponible. Le coefficient d'adsorption K_f traduit le pouvoir adsorbant d'un adsorbant pour un adsorbat donné. [8]

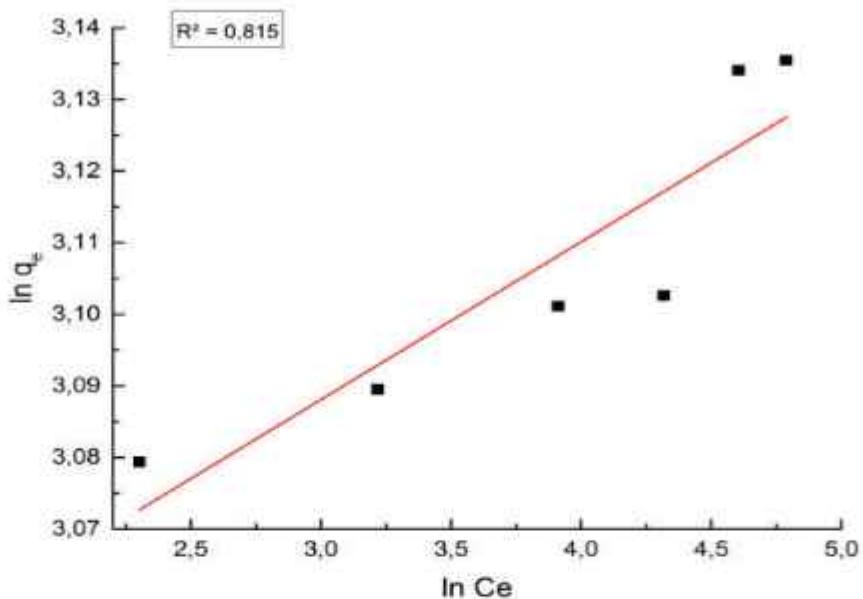


Figure 16: Ajustement à la loi de Freundlich *ANc*

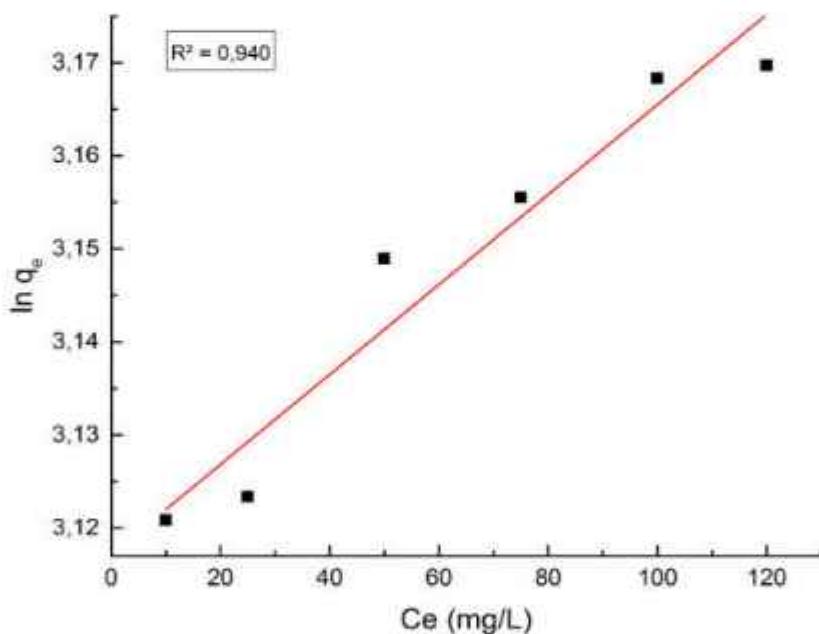


Figure 17: Ajustement à la loi de Freundlich *ANa*

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 (ANc . ANa). La valeur de la capacité monomoléculaire q_m est en bon accord avec la valeur expérimentale maximale de la quantité de colorant adsorbé. Ceci montre qu'ANc et ANa présentent une grande affinité vis-à-vis de colorant [8].

Freundlich			Langmuir		
N	K (L/g)	R	qm (mg/g)	b (L/g)	R
0,59	6,23	0,96	90,90	0,064	0,98

Tableau 2: Constantes de Freundlich et de Langmuir

VI.3.4 Equation du premier pseudo ordre :

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

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

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

k_1 : la constante de vitesse.

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

La forme intégrée de l'équation (16) devient :

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (17)$$

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

L'application de l'équation du premier ordre à l'adsorption des ions fluorures sur les matériaux adsorbants ANc, ANa est représentée sur les figures 18,19 [8].

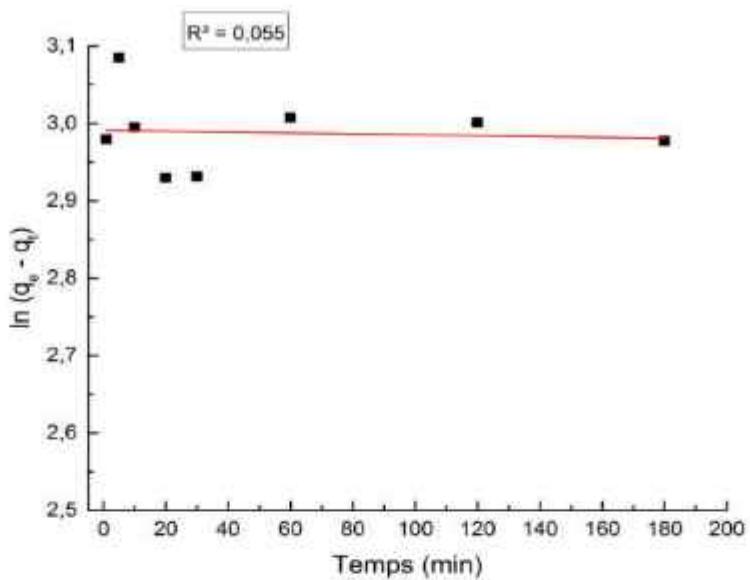


Figure 18 : La cinétique du pseudo ordre 1 de ANc

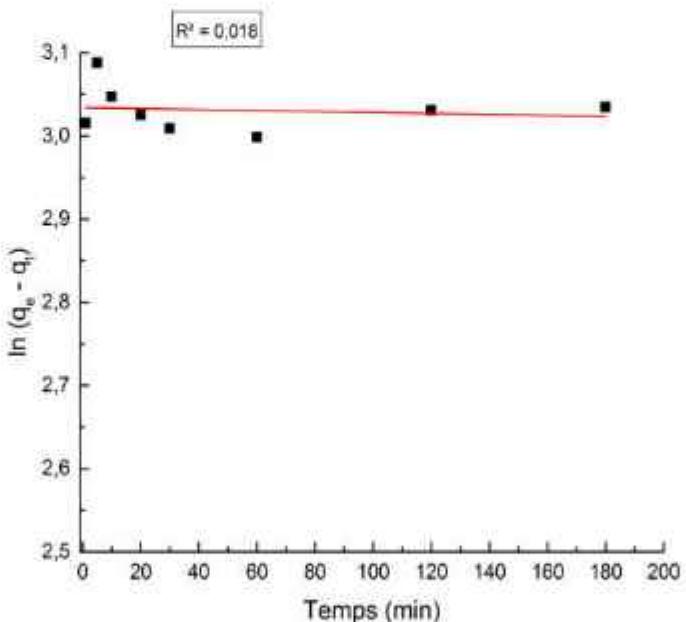


Figure 19: La cinétique du pseudo ordre 1 de ANa

VI.3.5 Equation du second pseudo ordre :

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

$$\frac{dqt}{dt} = k^2 (qe - qt)^2 \quad (18)$$

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

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

K_2 : la constante de vitesse

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

La forme intégrée de l'équation (18) devient :

$$\frac{1}{q_t - q_e} = \left(\frac{1}{q_e} \right) + k_2 t \quad (19)$$

La linéarisation de l'équation (19) est :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2} q_t^2 \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (20)$$

Nos résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant l'équation du deuxième ordre (12). En traçant le graphe $t/q_t = f(t)$, la *figure* montre une variation linéaire pour l'adsorption de colorant sur les deux argiles ANc et ANa [8].

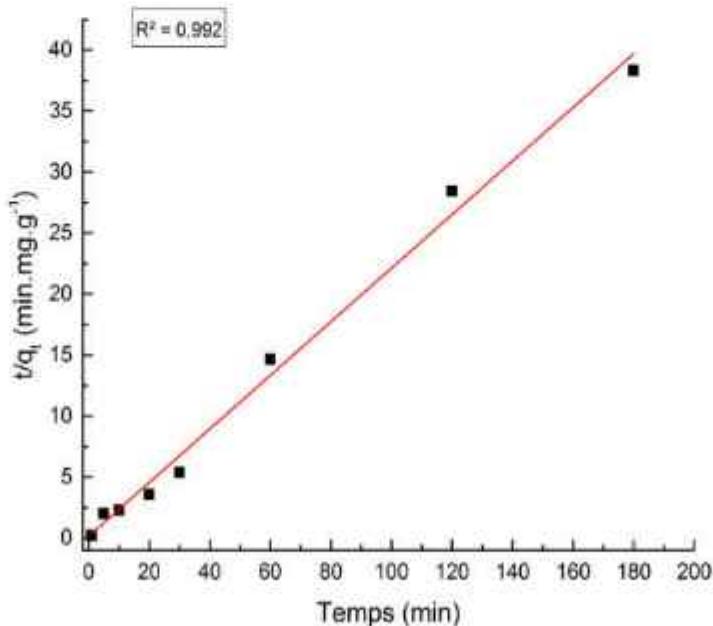


Figure 20 : La cinétique de pseudo ordre 2 de ANc.

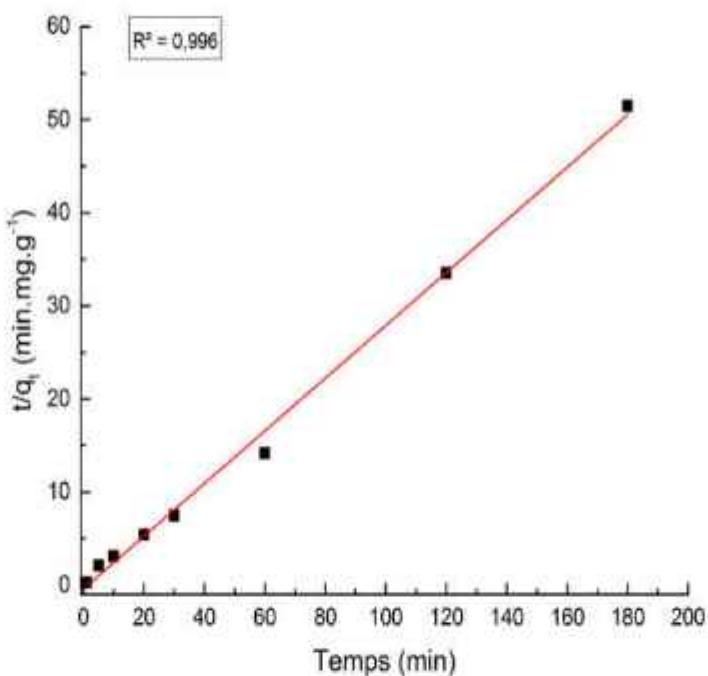


Figure 21: La cinétique de pseudo ordre 2 de ANa.

La linéarisation des équations cinétiques donnent des coefficients de corrélation plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre qui confirment que l'adsorption *de colorant* sur les adsorbants (ANc, ANa) suit bien une cinétique du second ordre.

Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre [8].

Reference bibliographique :

- [1]: Deng Y., White G.N. et Dixon J.B., « effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite », Journal of colloid and interface science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.
- [2]: mailot G., « geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie », Masson et Cie, p. 35 Paris, 1964.
- [3]: Velde B., « introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance », Chapman ET Hall, p. 256, London, 1992.35
- [4]: CeydaBilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », Journal of colloid and Interface Science ; 281, 33-38, 2005.
- [5]: M. A. El DIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinkingwaters. Water Res, 12, 1131-1137.
- [6]: M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [7] RAMDANI, A; TALEB,S; BENGHALEM, A, GHAFFOUR, N. Removal of excess ions fluorides of Saharan brackish water by adsorption on natural materials. Desal, 250, 2010, P.408-413.
- [8].A.RAMDANI « réduction de la salinité des eaux saumâtres sahariennes par retention d'ions fluorures sur des materiaux naturels actives : comparaison avec les procedes membranaires »,thèse de doctorat

Conclusion générale

Cette présente étude a pour objectif de préparer et appliquer l'argile brute et sodée dans l'adsorption des deux colorants cationique et anionique (vert malachite et bleu brillant).

Les résultats obtenus ont montré que:

- Les caractérisations effectuées sur l'argile brute et sodée nous confirment la bonne purification de l'argile. Cette dernière est une bentonite aluminosilicate de type montmorillonite.
- L'étude de la cinétique d'élimination de vert malachite et bleu brillant a montré que la réaction est rapide, dès la première minute du contact, du colorant a été éliminé par la l'argile sodée.
- Le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre.
- L'acidité et basicité du pH de la solution affecte le processus d'adsorption de deux colorants.
- Le rendement d'élimination est maximal à partir d'une masse d'adsorbant de 0,02 g ($R_{\max} = 98,56\%$ pour le vert malachite et plus de 70 % pour le bleu brillant).
- L'efficacité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbat.
- Les résultats déduits des tracés des isothermes d'adsorption des colorants par les lois de Freundlich et Langmuir montrent que la rétention des colorants est prévisible à partir de ces isothermes en accord avec le modèle de Langmuir.
- Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption ont montré le caractère exothermique de type physique ($\Delta H^\circ < 0$) et la spontanéité ($\Delta G^\circ < 0$) de la réaction d'adsorption de colorant par l'argile brute et sodée.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur la décoloration des eaux en utilisant des matériaux adsorbants tels que l'Alumine activée, l'argile et l'hydroxyapatite . Plusieurs remarques observées au cours de nos recherches laissent la voie libre à une poursuite des travaux. Nous proposons ici plusieurs perspectives.

- Les résultats obtenus sur la décoloration des solutions aqueuses et des eaux naturelles sont encourageants et méritent d'être encore poursuivis ultérieurement dans le cas des autres polluants.
- La modification des adsorbants comme l'alumine activée, la montmorillonite et l'hydroxyapatite par d'autres espèces afin d'avoir une adsorption complète, notamment celles des eaux naturelles brutes.
- L'utilisation des supports membranaires à base de la montmorillonite pour la décoloration des eaux naturelles. Ça sera une étude et une recherche prometteuse pour une solution durable.
- Décoloration avec les membranes d'osmose inverse (BWRO).
- Finalement, il serait intéressant de valider la prédition et la modélisation des performances des matériaux adsorbants et des procédés membranaires.

***ETUDE CINETIQUE ET PARAMETRIQUE DE
L'ELIMINATION DU DEUX COLORANT EN MILIEU
AQUEUX PAR LA BENTONITE BRUTE ET TRAITE***

Résumé

La pollution de l'environnement en général, et la pollution de l'eau en particulier, a attiré l'attention des scientifiques sur le sujet de préoccupation croissante à l'échelle mondiale par la libération des métaux lourds, colorants, pesticides, phénols et autres composés organiques et inorganiques dans l'environnement . Ces pollutions chimiques ont des incidences plus ou moins graves sur la faune, la flore et les cours d'eau. Leur présence croissante dans l'eau, même à des quantités infinitésimales, modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et représente un risque important de toxicité pour l'environnement. Parmi les composés organiques redoutés, le phénol et ses dérivés. Actuellement, on compte un nombre important d'adsorbants d'élimination de ces composés peu onéreux tels que les zéolites naturelles ou synthétique, bioadsorbants, les résines et surtout les argiles. Aujourd'hui, les argiles sont connues par leurs abondances dans la nature, leurs propriétés d'échange ionique et leur capacité d'absorption élevée. Cette étude a pour l'objectif est d'évaluer l'efficacité d'élimination de composées organiques en solution aqueuse par adsorption sur l'argile modifiée. Les paramètres essentiels du processus d'adsorption seront déterminés et optimisés : le temps de contact, la masse d'argile, la température, la concentration initiale en composé organique, ou encore le pH de la solution aqueuse.

Mots-clés : Composés organiques, Adsorption, Argile, Environnement.

**KINETIC AND PARAMETRIC STUDY OF THE
ELIMINATION OF TWO DYE IN AQUEOUS
MEDIUM BY GROSS BENTONITE AND TREATED**

Abstract

Pollution of the environment in general, and water pollution in particular, has drawn the attention of scientists to the subject of growing concern worldwide by the release of heavy metals, dyes, pesticides, phenols and Other organic and inorganic compounds in the environment. These chemical pollutions have a more or less serious impact on wildlife, flora and rivers. Their increasing presence in water, even in infinitesimal quantities, modifies its flavor, color and odor making it unsuitable for consumption or even toxic and represents a significant risk of toxicity to the environment. Among the dreaded organic compounds, phenol and its derivatives. Currently, there are a large number of adsorbents for removing these inexpensive compounds such as natural or synthetic zeolites, bioadsorbents, resins and especially clays. Today, clays are known for their abundance in nature, their ion exchange properties and their high absorptive capacity. The purpose of this study is to evaluate the efficiency of removal of organic compounds in aqueous solution by adsorption on the modified clay. The essential parameters of the adsorption process will be determined and optimized: the contact time, the clay mass, the temperature, the initial organic compound concentration, or the pH of the aqueous solution.

Keywords: Organic compounds, Adsorption, Algerian montmorillonite, Environment.

دراسة حركية ودراسية حول القضاء على اثنين من الأصباغ في الوسط المائي حسب البنية والمعالجة

ملخص:

وقد لفت تلوث البيئة بشكل عام وتلوث المياه على وجه الخصوص انتباه العلماء إلى موضوع الفلق المتزايد في جميع أنحاء العالم من خلال إطلاق المعادن الثقيلة والأصباغ ومبادات الأفلات والفينولات والمركبات العضوية وغير العضوية الأخرى في البيئة. ولهذه الملوثات الكيميائية تأثير خطير نوعاً ما على الحياة البرية والنباتات والأنهار. ويزيد وجودها المتزايد في الماء، حتى بكميات غير متناهية الصغر، من تكثفه ولوئه ورائحة قد تجعله غير مناسب للاستهلاك أو حتى ساماً ويمثل خطرًا كبيرًا على السمية وعلى البيئة. من بين المركبات العضوية، الفينول ومشتقاته، حالياً، هناك عدد كبير من الممترزات لإزالة هذه المركبات غير مكلفة مثل الزيوليت الطبيعية أو الاصطناعية، والأمتراز الحيوي، والراتنجات وخاصة الطين. اليوم، الطين معروف لوفرته في الطبيعة، خصائص التبادل الأيوني وقدرته الاستيعابية العالية. والغرض من هذه الدراسة هو تقييم كفاءة إزالة المركبات العضوية في محلول مائي عن طريق الأمتراز على الطين المعدل. وسيتم تحديد المعلمات الأساسية والأمثل لعملية الأمتراز: وقت الاتصال، كتلة الطين، درجة الحرارة، وتركيز المركب العضوي الأولى، أو درجة الحموضة للمحلول المائي.

الكلمات المفتاحية: المركبات العضوية، الأمتراز، الطين، البيئة.