

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



THESE DE DOCTORAT DE 3^{ème} CYCLE

Présentée par Asmaa MAGHNI

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Intitulé de la formation : Matériaux Catalytiques et Environnement

Intitulée

***Traitement d'une bentonite calcique par activation acide.
Caractérisation et étude structurale. Application dans
l'élimination de colorants industriels***

Soutenue le

Devant le jury composé de :

Présidente : Safia TALEB, Professeur, UDL, Sidi Bel-Abbes

Examineurs : Abdelaziz BENDRAOUA, Professeur, UST-MB, Oran

Sohbi BELLEBIA, Maître de Conférences A, UDL, Sidi Bel-Abbes

Directeur de thèse : Madani GHELAMALLAH, Professeur, UAB, Mostaganem

Co-Directeur de thèse : Abderrazak BENGHALEM, Professeur, UDL, Sidi Bel-Abbes

Année universitaire 2019-2020

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Matériaux et Catalyse de la Faculté des Sciences Exactes de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse Mr. **Madani GHELAMALLAH** Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour son encadrement, son soutien, ses compétences, sa disponibilité, ses recommandations et ses conseils, et aussi pour son aide précieuse dans la rédaction de ma première publication, qu'il trouve ici le témoignage de mon respect et de mes respectueuses grâces.

Je remercie également M. **Abderrezzak BENGHALEM** Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, responsable de la formation doctorale « Matériaux Catalytiques et Environnement » pour sa contribution à la direction et la réalisation de cette thèse ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci pour ces conseils, orientations, ses remarques fructueuses et ses encouragements, son aide m'a beaucoup apporté.

Je suis très reconnaissante envers la Professeur **S. Taleb**, directrice du LMC de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur *A. Bendraoua*, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohammed Boudiaf, trouve l'expression de ma profonde gratitude d'avoir accepté d'examiner ce travail et de siéger dans ce jury.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur *S. Bellebia*, Maître de Conférences à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes qu'il trouve ici toute ma considération.

Je tiens à remercier Monsieur *V. Cortés-Corberàn*, Professeur à l'Institut de Catalyse et Pétrochimie de l'Université Autonome de Madrid, pour sa contribution technique dans la réalisation des analyses physico-chimiques, et aussi pour sa disponibilité le long des années de préparation de ma thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent également au responsable de l'entreprise algérienne des industries textiles soitex de Tlemcen, de m'avoir fourni des colorants textiles que j'ai utilisé dans mon travail.

J'exprime tout particulièrement mes sincères reconnaissances et remerciements à monsieur *S. BENAOUA*, pour son aide précieuse, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail durant ma présence dans son laboratoire, qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Enfin, je ne saurais oublier d'exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui, de près ou loin, m'ont soutenue pour la réalisation de cette thèse.

Dédicace

Je dédie ce précieux travail aux personnes aux quelles qui je dois vraiment

tout :

A mon très cher et dévoué père Youcef

A ma très chère et précieuse mère R. Maafi

A mon grand père et mes grandes mères

À la mémoire de mon très cher grand père Djillali allah yerhmah.

A mon très cher et gentil frère Mohamed Amine

A mes chers et précieuses sœurs Imene, et Amina Radjaa.

A ma très chère tante fatima et particulièrement à ma très chère Oum

houssem.

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Merci du fond du coeur.

Ce travail est aussi le leur.

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

- q : quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).
- C_i : concentration initiale de soluté en (mg/l).
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l).
- V : volume du soluté en litre (L).
- m : masse d'adsorbant en gramme (g).
- K_f : constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.
- C_e : concentration à l'équilibre du soluté en mg/L.
- $1/n$: constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.
- K_L : constant de Langmuir.
- M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).
- C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (mg ou mmol/l).
- Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
- R : constante des gaz parfait (8.314 J/mol.K).
- T : température absolue (K).
- K_T (en l/g ou l/mmol) et b_T (en j g/mol²) : constante de l'isotherme de Temkin, (b_T est liée à la chaleur d'adsorption).
- Θ : recouvrement de surface.
- q_m : capacité de saturation théorique.
- E : potentiel de Polanyi.
- K_{DR} : constante liée à l'énergie d'adsorption (mol²/KJ²).
- K_E : constante d'Elovich exprimée en l.gm⁻¹.
- Q_e : quantité de soluté adsorbée a l'équilibre (mg).
- C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- S : solubilité du soluté (mg/l) à la température de l'expérience.
- K : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.
- Q_m : quantité maximale adsorbée (mg).
- q_t : quantité adsorbée à l'instant t en mg/g.
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g.
- K_1 : constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min⁻¹).
- K_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre (g. mg⁻¹. min⁻¹).
- k_d : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g¹.min^{1/2}).
- C' : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).
- C_r : rayon de la particule supposé sphérique (cm).

ρ : masse volumique de la particule.

σ : masse volumique de l'eau (1 g.cm^{-3} à 20°C).

η : coefficient de viscosité de l'eau (10^{-2} poise à 20°C).

CEC : capacité d'échange cationique.

$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$: polycations de fer (III).

$\text{Al}_x(\text{OH})_y$: polycations d'aluminium (III).

Fe-PILC : bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée par Fe.

Al-PILC : bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée par Al.

Na-Bentonite : bentonite de Mostaganem purifiée et sodée.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Θ : angle de réflexion.

d : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.

n : ordre de réflexion.

d_{hkl} : longueur du domaine cohérent selon la direction hkl .

l_{hkl} : longueur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian).

K' : constante de l'appareil utilisé.

λ : longueur d'onde de rayonnement.

Θ : angle de diffraction.

S_{BET} : surface spécifique BET (m^2/g).

N_A : nombre d'Avogadro (6.023×10^{23}).

σ : surface occupée par une molécule d'azote ($\sigma = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

n_m : nombre de moles nécessaire pour la formation d'une monocouche (mol/g).

V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression p .

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience.

V_m : volume de vapeur.

C : constante caractéristique du système gaz-solide.

DRX : diffraction des Rayons X.

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier.

BET : brunauer Emmett et Teller.

MEB : microscopie Electronique à Balayage.

EDS : spectroscopie dispersive des rayons X en énergie.

IUPAC : union internationale de chimie pure et appliquée (en anglais: International Union of Pure and Applied Chemistry).

UV : ultra – Violet.

VIS : visible.

d_{001} : distances interfoliaires Å.

A: absorbance.

D.O: densité optique.

I_0 : intensité lumineuse incidente.

I : intensité lumineuse transmise.

ε : coefficient d'extinction ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

L : épaisseur traversée en cm.

C : concentration en mol.L^{-1} .

ΔG° : énergie libre de Gibbs.

ΔH° : enthalpie standard.

T : température de la réaction.

ΔS : entropie.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

K_L : constante d'équilibre.

C_0 : concentration initiale.

PZC : point de zéro charge.

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau I.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	5
Tableau I.2 Relation entre la longueur d'onde et la couleur (adsorbée et transmise).	5
Tableau I.3 Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.	15
Tableau II.2.1 Classification des phyllosilicates.	39
Tableau III.1.1 Propriétés des produits chimiques utilisés.	46
Tableau III.1.2 Les propriétés physicochimiques du vert de méthyle.	47
Tableau III.1.3 Les propriétés physicochimiques du Dianix rubine.	48
Tableau III.1.4 Les propriétés physicochimiques du Dianix navy.	49
Tableau III.1.5 Caractéristiques des solutions pontantes préparées.	51
Tableau III.2.1 Les distances interfoliaires d_{001} des échantillons argileux.	65
Tableau III.2.2 Angles de diffraction 2θ des phases de la bentonite.	66
Tableau III.2.3 Valeurs de la surface spécifique de la bentonite de Mostaganem brute et modifiée.	71
Tableau III.2.4 Analyse chimique de Fe-PILC.	73
Tableau III.2.5 Analyse chimique d'Al-PILC.	74
Tableau IV.1.1.1 Les quantités maximale de vert de méthyle adsorbées par les trois types de bentonite Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC ([vert de méthyle]= 20, 40 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 \text{ g}$).	80
Tableau IV.1.1.2 Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant vert de méthyle sur les bentonites (Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC).	90
Tableau IV.1.1.3 Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.	92
Tableau IV.1.1.4 Paramètres de Langmuir ; Freundlich ; Elovich ; Temkin ; Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.	99
Tableau IV.1.2.5 Paramètres cinétiques de l'adsorption du Dianix navy sur pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.	107
Tableau IV.1.2.6 Paramètres cinétiques de l'adsorption du Dianix rubine sur pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.	107
Tableau IV.2.1 Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert de méthyle la bentonite de maghnia.	114

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure I.1 La molécule anthraquinone (9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)	8
Figure I.2 Jaune 2 (colorant diphénylamine)	9
Figure I.3 Jaune 11	9
Figure I.4 Structure de phtalocyanine (Exemple: phtalocyanine de cuivre)	10
Figure I.5 Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)	10
Figure I.6 Structure moléculaire d'un colorant xanthène	11
Figure I.7 Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	11
Figure I.8 Les groupes réactifs du colorant réactif	12
Figure I.9 Comportement du colorant à mordant en présence du textile	13
Figure I.10 La fixation du colorant réactif sur du coton	14
Figure II.1.1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [1]	25
Figure II.1.2 classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	27
Figure II.2.1 Couche tétraédrique	34
Figure II.2.2 Couche octaédrique	34
Figure II.2.3 Schéma du feuillet 1/1	35
Figure II.2.4 Schéma du feuillet 2/1	35
Figure II.2.5 Texture des argiles	35
Figure II.2.6 Méthode de préparation des argiles pontées	44
Figure III.1.1 Structure cationique du vert de méthyle	47
Figure III.1.2 Structure du Dianix rubine	48
Figure III.1.3 Structure du Dianix navy	48
Figure III.2.1 Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC	57
Figure III.2.2 Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'IUPAC	58
Figure III.2.3 Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage	60
Figure III.2.4 Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (À dispersion d'énergie).	61
Figure III.2.5 Diffractogramme RX de la Bentonite de Maghnia brute (M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite)	62
Figure III.2.6 Diffractogramme RX de la Bentonite de Maghnia purifiée	

(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite)	63
Figure III.2.7 Diffractogramme RX de la Bentonite de Mostaganem brute	
(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite)	63
Figure III.2.8 Diffractogramme RX de la Bentonite de Mostaganem purifiée et sodée Na-Bentonite.	64
(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).	
Figure III.2.9 Diffractogramme RX de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC.	
(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite)	64
Figure III.2.10 Diffractogramme RX de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Al-PILC	
(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite)	65
Figure III.2.11 Spectre IR de la bentonite brute de Mostaganem.	67
Figure III.2.12 Spectre IR de la bentonite de Mostaganem purifiée et sodée Na-Bentonite	67
Figure III.2.13 Spectre IR de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC	68
Figure III.2.14 Spectre IR de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Al-PILC	68
Figure III.2.15 Transformée linéaire BET	70
Figure III.2.16 Isothermes d'adsorption d'azote par la bentonite	71
Figure III.2.17 MEB de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC et Al-PILC	72
Figure III.2.18 Spectre d'EDS de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC	73
Figure III.2.19 Spectre d'EDS de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Al-PILC	74
Figure IV.1.1.1 Courbe d'étalonnage de vert de méthyle	76
Figure IV.1.1.2 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 \text{ g}$)	77
Figure IV.1.1.3 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 \text{ g}$)	77
Figure IV.1.1.4 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec	78

[vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$)

Figure IV.1.1.5 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$) 78

Figure IV.1.1.6 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$) 79

Figure IV.1.1.7 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$) 79

Figure IV.1.1.8 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différents pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01\text{g}$) 81

Figure IV.1.1.9 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différents pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01\text{g}$) 82

Figure IV.1.1.10 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différents pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01\text{g}$) 82

Figure IV.1.1.11 La quantité maximale de vert de méthyle adsorbée en fonction du pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01\text{g}$) 83

Figure IV.1.1.12 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différentes températures ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01\text{g}$) 85

Figure IV.1.1.13 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différentes températures ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01\text{g}$) 85

Figure IV.1.1.14: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différentes températures ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01\text{g}$) 86

Figure IV.1.1.15 La quantité maximale de vert de méthyle adsorbée en fonction de la température ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01\text{g}$) 87

Figure IV.1.1.16 Représentation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption du vert de méthyle par Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC 89

Figure IV.1.1.17 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC 91

Figure IV.1.1.18 Modèle cinétique du pseudo second ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC 92

Figure IV.1.1.19 Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du vert de méthyl sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC 94

Figure IV.1.1.20 Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du vert de méthyl sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC 95

Figure IV.1.1.21 Isotherme d'Elovich pour l'adsorption du vert de méthyl sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC	96
Figure IV.1.1.22 Isotherme de Temkin pour l'adsorption du vert de méthyl sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC	97
Figure IV.1.1.23 Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) pour l'adsorption du vert de méthyl sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC	98
Figure IV.1.2.1 Courbe d'étalonnage de Dianix navy	100
Figure IV.1.2.2 Courbe d'étalonnage de Dianix rubine	101
Figure IV.1.2.3 La quantité de Dianix navy adsorbée en fonction du temps ([Dianix navy] = 41.99 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$)	101
Figure IV.1.2.4 La quantité de Dianix rubine adsorbée en fonction du temps ([Dianix rubine] = 49.02 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$)	102
Figure IV.1.2.5 La quantité maximale de Dianix navy adsorbée en fonction du pH ([Dianix navy] = 46.86 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$)	103
Figure IV.1.2.6 La quantité maximale de Dianix rubine adsorbée en fonction du pH ([Dianix rubine] = 37.9 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$)	104
Figure IV.1.2.7 Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC- et Al-PILC, colorant dianix navy	105
Figure IV.1.2.8 Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC- et Al-PILC, colorant dianix rubine	105
Figure IV.1.2.9 Modèle cinétique du pseudo-second ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC- et Al-PILC, colorant dianix navy	106
Figure IV.1.2.10 Modèle cinétique du pseudo-second ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC, colorant dianix rubine	106
Figure IV.2.1 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 10 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$)	108
Figure IV.2.2 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$)	109
Figure IV.2.3 La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 25 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$)	109
Figure IV.2.4: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$)	110
Figure IV.2.5 L'effet du pH sur la quantité adsorbée de vert de méthyle sur la bentonite	111

de maghnia

Figure IV.2.6 détermination du point de charge nulle de la bentonite de maghnia	112
Figure IV.2.7 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour la bentonite de maghnia	113
Figure IV.2.8 Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour la bentonite de maghnia	113
Figure IV.2.9 Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia	114
Figure IV.2.10 Isotherme de frendlich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia	115
Figure IV.2.11 Isotherme d'Elovich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia	115
Figure IV.2.12 Isotherme de Temkin pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia	116
Figure IV.2.13 Isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia	116
Figure IV.2.14 Organigramme récapitulatif des meilleurs résultats de l'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite calcique (bentonite de mostaganem) et la bentonite sodique (bentonite de maghnia)	119
Figure IV.2.15 Organigramme récapitulatif des meilleurs résultats de l'adsorption de dianix rubine et dianix navy sur la bentonite de mostaganem sodée et intercalée par Fe et Al	120

SOMMAIRE

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	III
Liste des abréviations	IV
Liste des tableaux	VII
Liste des figures	VIII
Sommaire	XIII
Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Les colorants</i>	
Introduction	4
I.1. Origine de la couleur	4
I.2. Classification des colorants	5
I.2.1 Classification technologique (appellation usuelle)	6
I.2.2. Classification technique	6
I.2.2.1. Les colorants naturels	6
I.2.2.2. Les colorants synthétiques	7
I.2.3. Classification chimique	7
I.2.3.1. Les Colorants azoïques	7
I.2.3.2. Les colorants anthraquinoniques	8
I.2.3.3. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane	8
I.2.3.4. Les colorants polyméthiniques	9
I.2.3.5. Colorants au soufre	9
I.2.3.6. Les colorants d'alambic	9
I.2.3.7. Phtalocyanines	9
I.2.3.8. Les colorants quinoléiques	10
I.2.3.9. Colorants indigoïdes	10
I.2.3.10. Les colorants xanthènes	11
I.2.3.11. Les colorants nitrés et nitrosés	11
I.2.4. Classification tinctoriale	11
I.2.4.1. Colorants réactifs	11
I.2.4.2. Colorants directs	12
I.2.4.3. Colorants dispersés	12
I.2.4.4. Les colorants acides ou anioniques	13
I.2.4.5. Les colorants basiques ou cationiques	13
I.2.4.6. Les colorants à mordants	13

I.2.4.7. Colorants de cuve	13
I.3. Mécanisme de fixation des colorants	14
I.4. Toxicité des colorants	15
I.4.1. Toxicité des colorants azoïques	16
I.4.2. Toxicité des triphénylméthanes	16
I.4.3. Toxicité des colorants indigoïdes	16
I.4.4. Toxicité des colorants xanthènes	17
I.5. Colorants textiles, environnement et santé	17
I.5.1. Les dangers potentiels	17
I. 5.2. Les dangers à long terme	18
I.6. Méthodes du traitement des effluents textiles	19
I.6.1. Méthodes physiques de traitement	19
a) Filtration sur membrane	19
b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant)	19
I.6.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des effluents textiles	20
I.6.3. Méthodes chimiques de traitement des effluents textiles	20
I.6.4. Méthodes biologiques de traitement	20
a) Traitement aérobie	20
b) Traitement anaérobie	21

Chapitre II : Adsorption et Adsorbants

Introduction	22
II.1. L'adsorption	22
II.1.1. Définition	22
II.1.2. Classification des phénomènes d'adsorption	22
II.1.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	22
II.1.2.2. Adsorption physique (ou physisorption)	23
II.1.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption	23
II.1.3.1. Structure des adsorbants	23
II.1.3.2. Influence de l'adsorbat	24
II.1.3.3. Influence du pH	24
II.1.3.4. Influence de la température	24
II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption	24
II.1.5. Isothermes d'adsorption	26
II.1.5.1. Classes d'isothermes d'adsorption	26
II.1.5.1.1. Classe L	26

II.1.5.1.2. Classe S	26
II.1.5.13.. Classe H	27
II.1.5.1.4. Classe C	27
II.1.5.2. Modèles d'isothermes	27
II.1.5.2.1. Modèle de Freundlich	28
II.1.5.2.2. Modèle de Langmuir	28
II.1.5.2.3. Modèle de Temkin	29
II.1.5.2.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich	30
II.1.5.2.5. Isotherme d'Elovich	30
II.1.5.2.6. Modèle de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller)	31
II.1.6. Cinétiques d'adsorption	31
II.1.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	31
II.1.6.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre	32
II.1.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	32
II.2. Les argiles	33
II.2.1. Définition	33
II.2.2. Structure des argiles	33
II.2.3. Familles des argiles	36
II.2.3.1. La kaolinite (1/1, d=7Å°)	36
II.2.3.2. Les montmorillonites (2/1, d=10Å°)	36
II.2.3.3. les illites (2/1, d=10Å°)	36
II.2.3.4. Les argiles fibreuses	37
II.2.4. Classification des argiles	37
II.2.5. Les bentonites	40
II.2.5.1. Origine de la bentonite	40
II.2.5.2. Les différents types de bentonite	40
II.2.5.3. Propriétés et caractéristiques des bentonites	40
II.2.5.3.1. Propriété de gonflement	41
II.2.5.4. Domaine d'utilisation de la bentonite	41
II.2.6. Propriétés des argiles	41
II.2.6.1. La capacité d'échange cationique CEC	41
II.2.6.2. Gonflement	42
II.2.6.3. Charge des surfaces argileuses	42
II.2.6.4. Surface spécifique des argiles	42
II.2.6.5. Degré d'hydratation	43

II.2.7. Les argiles modifiées	43
II.2.7.1. Généralités	43
II.2.7.2. Paramètres influençant le pontage	44
II.2.7.3. Classification des argiles pontées	45
II.2.7.3.1. famille des complexes argano-argileux	45
II.2.7.3.2. familles des complexes inorgano-argileux	45

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des adsorbants

Introduction	46
III.1. Matériels et méthodes	46
III.1.1. Produits chimiques	46
III.1.2. Matériels	47
III.1.3. Fiches techniques des adsorbats	47
III.1.3.1. Le vert de méthyle	47
III.1.3.2. Dianix rubine	48
III.1.3.3. Dianix navy	48
III.1.4. Préparation des adsorbants	49
III.1.4.1. Purification de la bentonite brute	49
III.1.4.1.1. Sédimentation	49
III.1.4.1.2. Traitement chimique	50
III.1.4.1.3. Préparation de la Montmorillonite Na⁺	50
III.1.4.2. Préparation des bentonites pontées	51
III.1.4.2.1. Solutions pontantes	51
III.1.4.2.2. Protocole d'intercalation	52
III.1.5. Dispositif Expérimental : (déroulement des expériences)	52
III.2. caractérisation des adsorbants	53
III.2.1. Description des techniques de caractérisation	53
III.2.1.1. La diffraction des rayons X	53
III.2.1.2. Transformée de Fourier (IRTF)	54
III.2.1.3. Analyse (BET)	55
III.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
III.2.2. Interprétation des résultats	62
III.2.2.1. Examen par DRX	62
III.2.2.2. Examen par IR	66
III.2.2.3. Examen par BET	70
III.2.2.4. Examen par microscopie électronique à balayage (MEB)	72

III.2.2.5. La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie	73
<i>Chapitre IV: Elimination de colorants industriels par des bentonites naturelles modifiées</i>	
Introduction	75
IV.1. Elimination de colorants industriels par la bentonite calcique de Mostaganem	75
IV.1.1. Vert de méthyle	75
IV.1.1.1. La loi de Lambert Beer	75
IV.1.1.2. Cinétique d'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite de mostaganem	76
IV.1.1.3. Influence du pH sur l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bnetonite, Fe-PILC et Al-PILC	81
IV.1.1.4. Influence de la température sur l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC	84
IV.1.1.5. Modèles cinétiques	91
IV.1.1.6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	93
IV.1.2. Dianix navy et dianix rubine	100
IV.1.2.1. Courbes d'étalonnage du Dianix navy et Dianix rubine	100
IV.1.2.2. Cinétique d'adsorption de dianix navy et dianix rubine sur la bentonite de mostaganem	101
IV.1.2.3. Influence du pH sur l'adsorption du dianix navy et dianix rubine sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC	102
IV.1.2.4. Modalisation de la cinétique d'adsorption du dianix navy et dianix rubine	104
IV.2. Elimination de colorant vert de méthyle sur la bentonite sodée	108
IV.2.1. Cinétique d'adsorption de vert de méthyle sue la bentonite de maghnia	108
IV.2.2. Influence du pH sur l'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite de maghnia	110
IV.2.3. Le point de zéro charge PZC de la bentonite purifiée	111
IV.2.4. Modèles cinétiques	112
IV.2.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	114
Etude comparative	118
Conclusion générale	121
Références bibliographiques	123

Introduction générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques [1].

Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs comme le secteur du textile et de la teinture. Ces domaines figurent parmi les industries les plus consommatrices de l'eau. Ils génèrent une pollution importante à cause de leur immense versement des effluents trop chargés de colorants acide ou basique.

L'élimination de ce genre de polluants est toujours un grand défi. De nombreuses études ont développé plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont montré une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de natures différentes notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux

adsorbants naturels, abondants économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge. Des bioadsorbants comme les biomasses, les déchets solides agricoles, les algues, les sols et les argiles modifiées ou non ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants [2].

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [3, 4]. Par conséquent ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés comme le feldspath et la calcite. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique, la modification de la bentonite par des cations métalliques conduit à l'obtention de matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Les bentonites activées ne sont pas utilisées uniquement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseur ou support catalytique [5,6].

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser une argile algérienne très abondante : la bentonite, de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel ou modifiée, et de l'utiliser dans le domaine de l'adsorption des colorants cationiques utilisés dans l'industrie de textile (le vert de méthyl, Dianix rubine et Dianix navy) et l'étude de l'effet de certains cations métalliques (tel que le fer et l'aluminium) sur l'élimination de ces colorants par cette argile traitée.

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier nous présentons quelques généralités sur les colorants et leur classification, leur toxicité et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par l'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré au phénomène de l'adsorption et ses différents aspects et à la présentation des notions essentielles sur les minéraux argileux où nous décrirons les propriétés structurales, et les principes familles d'argiles ainsi que sur les argiles modifiées.

Le troisième chapitre de ce travail concerne la partie synthèse et caractérisation des adsorbants ; nous présentons en premier lieu, le protocole de préparation des adsorbants utilisés, suivie de diverses méthodes et techniques de caractérisation physicochimiques tels que le DRX, IRTF, BET. Par la suite nous discuterons la synthèse et la caractérisation des matériaux argileux par ces différentes techniques.

Le quatrième chapitre de ce travail constitue une étude expérimentale de l'élimination du vert de méthyle, du Dianix rubine et du Dianix navy sur les différents matériaux argileux par adsorption. L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat, le pH et la température seront traités. L'étude thermodynamique, les isothermes, les modèles d'adsorption sont également présentés.

En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo [7].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [7].

I.1. Origine de la couleur :

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons, le Tableau I.1 en répertorie quelques-uns. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochromes (Tableau I.1). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule [8].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = N : groupe azoïque	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Dimethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, [8]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.2.

Tableau I.2: Relation entre la longueur d'onde et la couleur (adsorbée et transmise) [9].

λ longueur d'onde (Å)	Couleur (absorbée)	Couleur (transmise)
4000	violet	Jaune-verdâtre
4250	bleu nuit	Jaune
4500	bleu	Orange
4900	bleu-vert	Rouge
5100	vert	Pourpre
5300	jaune-vert	Violet
5500	jaune	bleu nuit
5900	orange	bleu
6400	rouge	bleu-vert
7300	pourpre	vert

I.2. Classification des colorants :

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes : chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non

liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π 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, il se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [10]. Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1 [11].

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application :

I.2.1 Classification technologique (appellation usuelle) :

La classification technologique permet de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, et 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 "colour index "

I.2.2. 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 [6]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse:

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I.2.2.1. 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.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur coût, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des

traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes.

I.2.2.2. 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) [12].

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [13].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.).

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 = yellow ou G= green; B = blue; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an [14].

I.2.3. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau I.1).

I.2.3.1. Les Colorants azoïques :

En 1863 Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques (à partir de 1858) en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits, et découvre aussi le groupement chromophore $(-N=N-)$ [15].

Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-, di- et poly-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 colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [16, 17]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

On estime que 10 % à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [18]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8].

I.2.3.2. 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 tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>\text{C=O}$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [19].

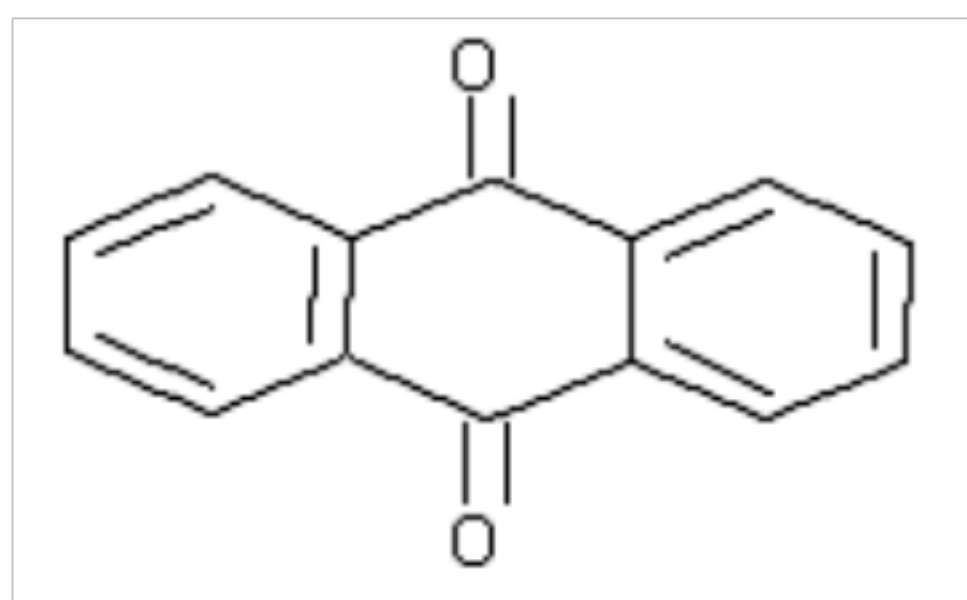


Figure I.1: La molécule anthraquinone (9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).

I.2.3.3. Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants 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 conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries

papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Un exemple d'un tel colorant est le jaune 2

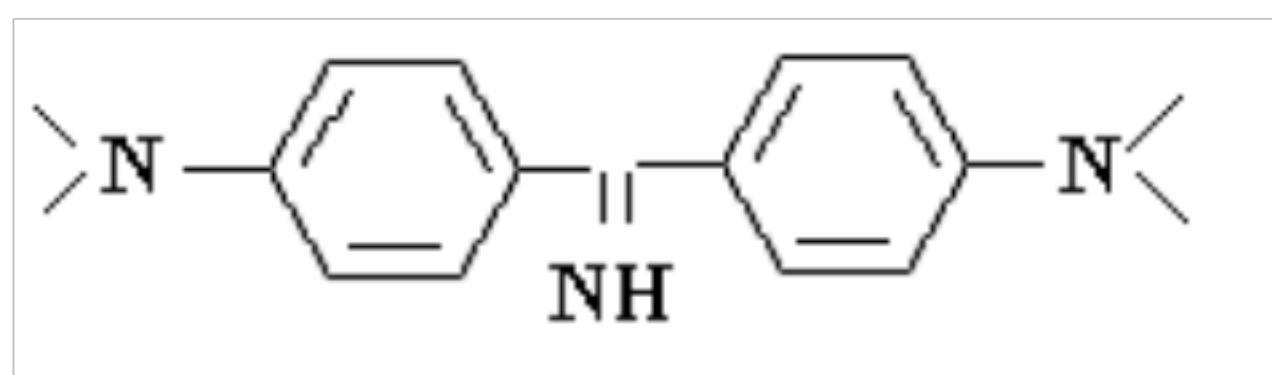


Figure I.2: Jaune 2 (colorant diphénylamine).

I.2.3.4. Les colorants polyméthiniques :

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (-**CH=**) ou (-**CR=**), est le jaune 11 dont la formule est la suivante:

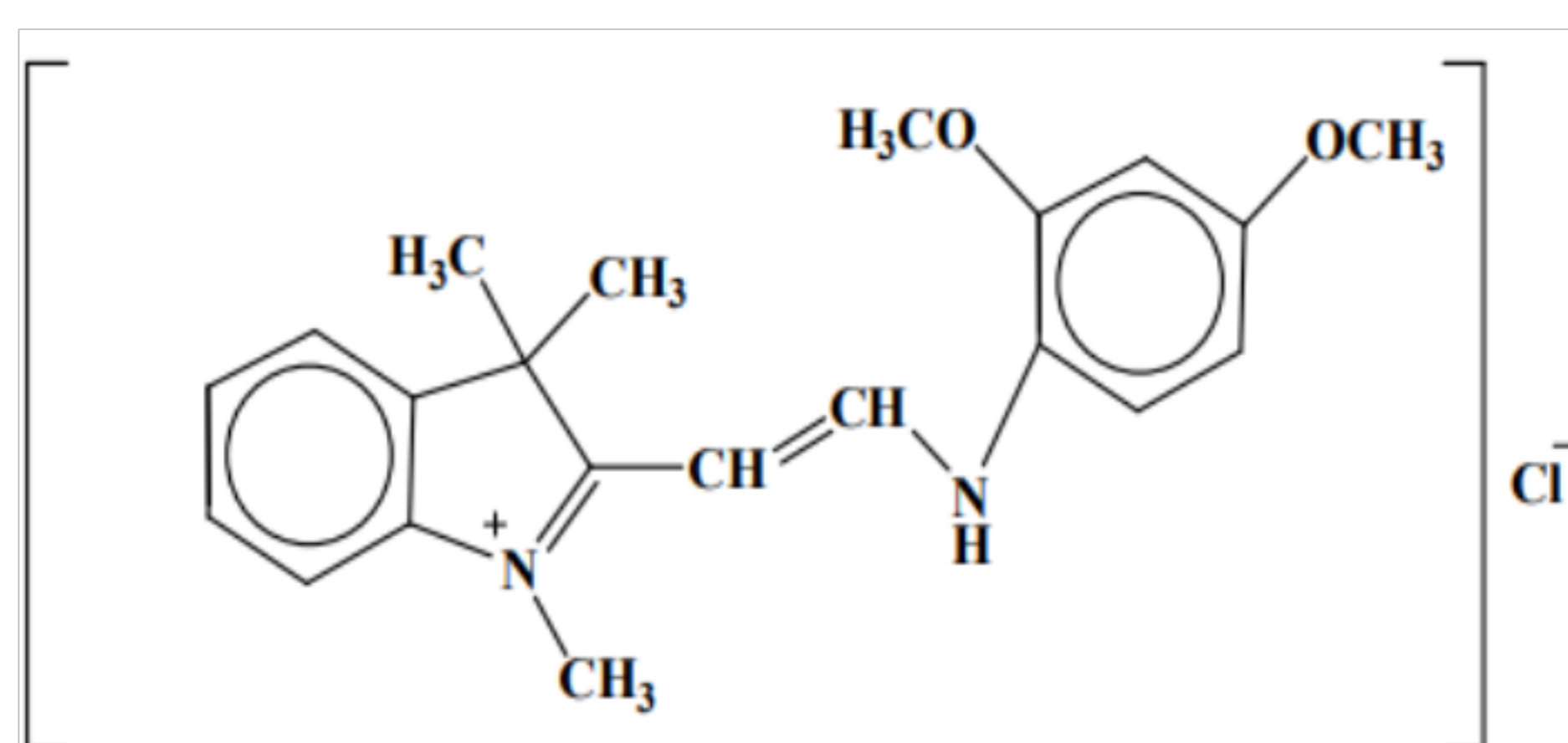


Figure I.3: Jaune 11.

I.2.3.5. Colorants au soufre :

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [19].

I.2.3.6. Les colorants d'alambic :

Ces colorants donnent une couleur bleu (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [20].

I.2.3.7. Phtalocyanines :

Ils 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.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de

cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [19].



Figure I.4 : Structure de phtalocyanine (Exemple: phtalocyanine de cuivre).

I.2.3.8. Les colorants quinoléiques :

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [20]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.2.3.9. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange turquois.

Les colorants indigoïdes sont ceux dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet), et sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques, en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [21].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

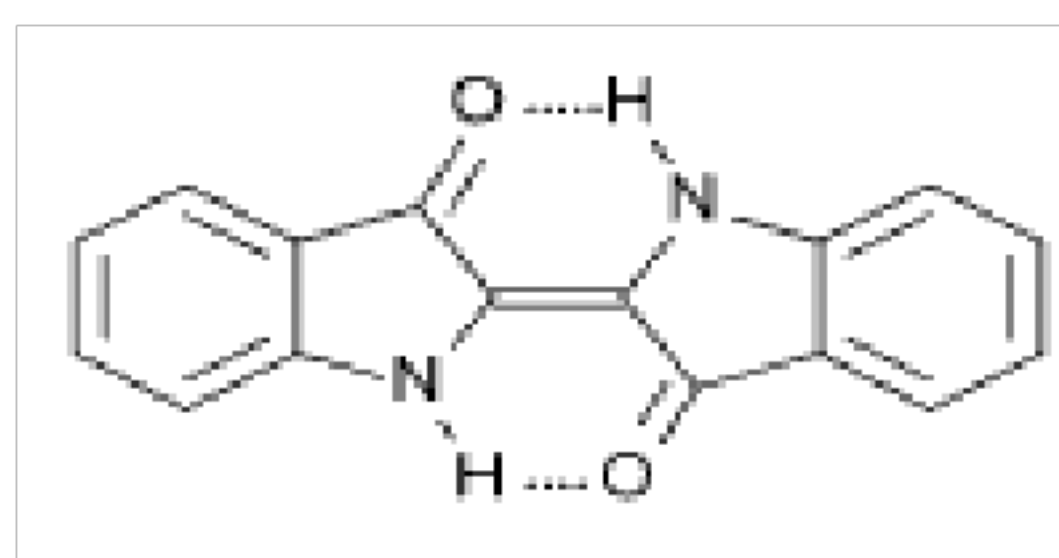


Figure I.5: Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

I.2.3.10. Les colorants xanthènes :

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et dans impression [22, 23].

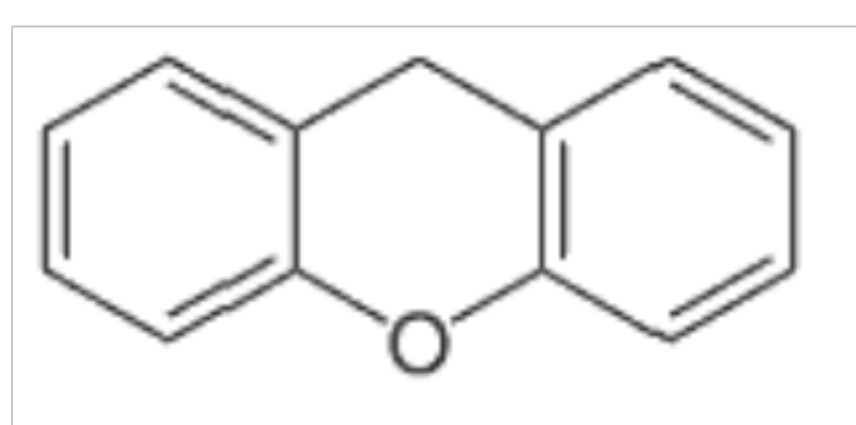


Figure I.6: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

I.2.3.11. Les colorants nitrés et nitrosés :

Ils 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 ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

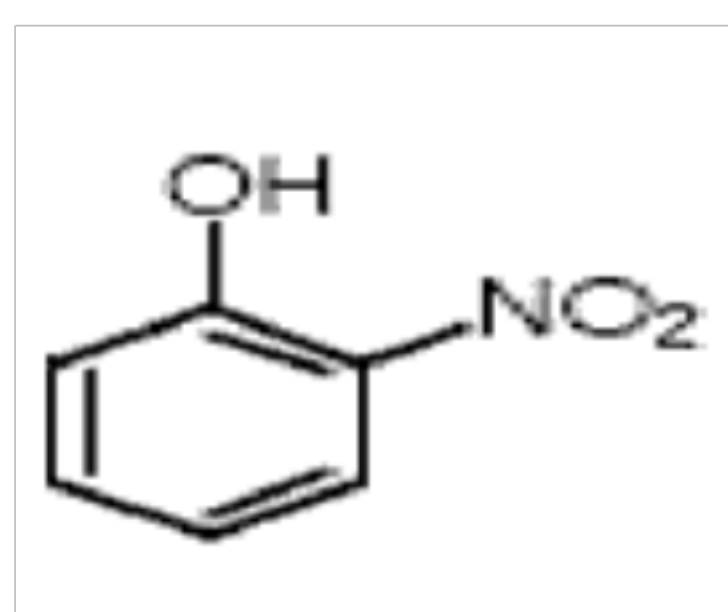


Figure I.7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

I.2.4. Classification tinctoriale :

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

I.2.4.1. Colorants réactifs :

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

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement(s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [24]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate

de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [25]. Ces colorants ont les structures suivantes:

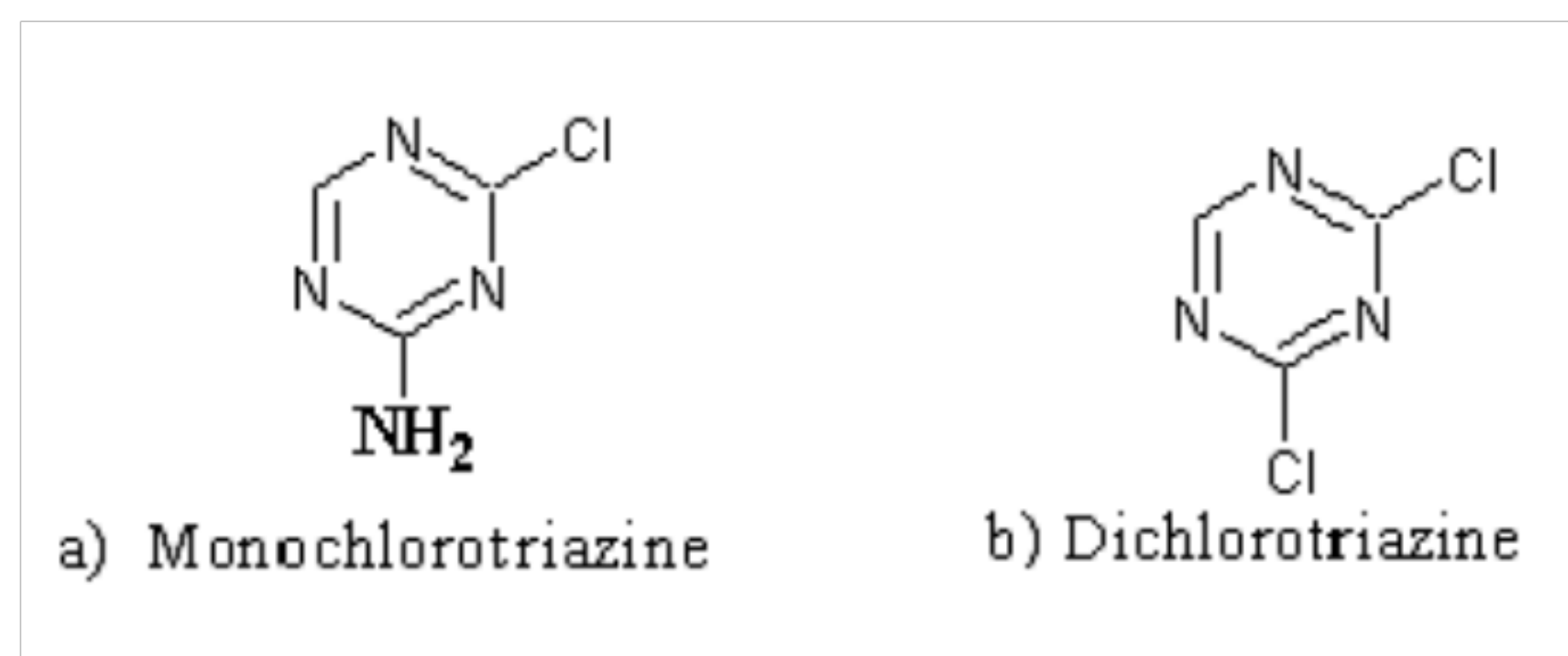


Figure I.8: Les groupes réactifs du colorant réactif.

I.2.4.2. Colorants directs :

Ce sont des colorants à caractère anionique ($R-SO_3Na$); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc).

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés dans la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [25].

I.2.4.3. Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que le polyester, le polyamide, le polyacrylonitrile...).

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-SO_3Na$). Ils portent des noms commerciaux, dont la marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple: rouge, violet, bleu, ...etc [25].

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintés en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature

de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [25].

I.2.4.4. Les colorants acides ou anioniques :

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

I.2.4.5. 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.

I.2.4.6. 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.

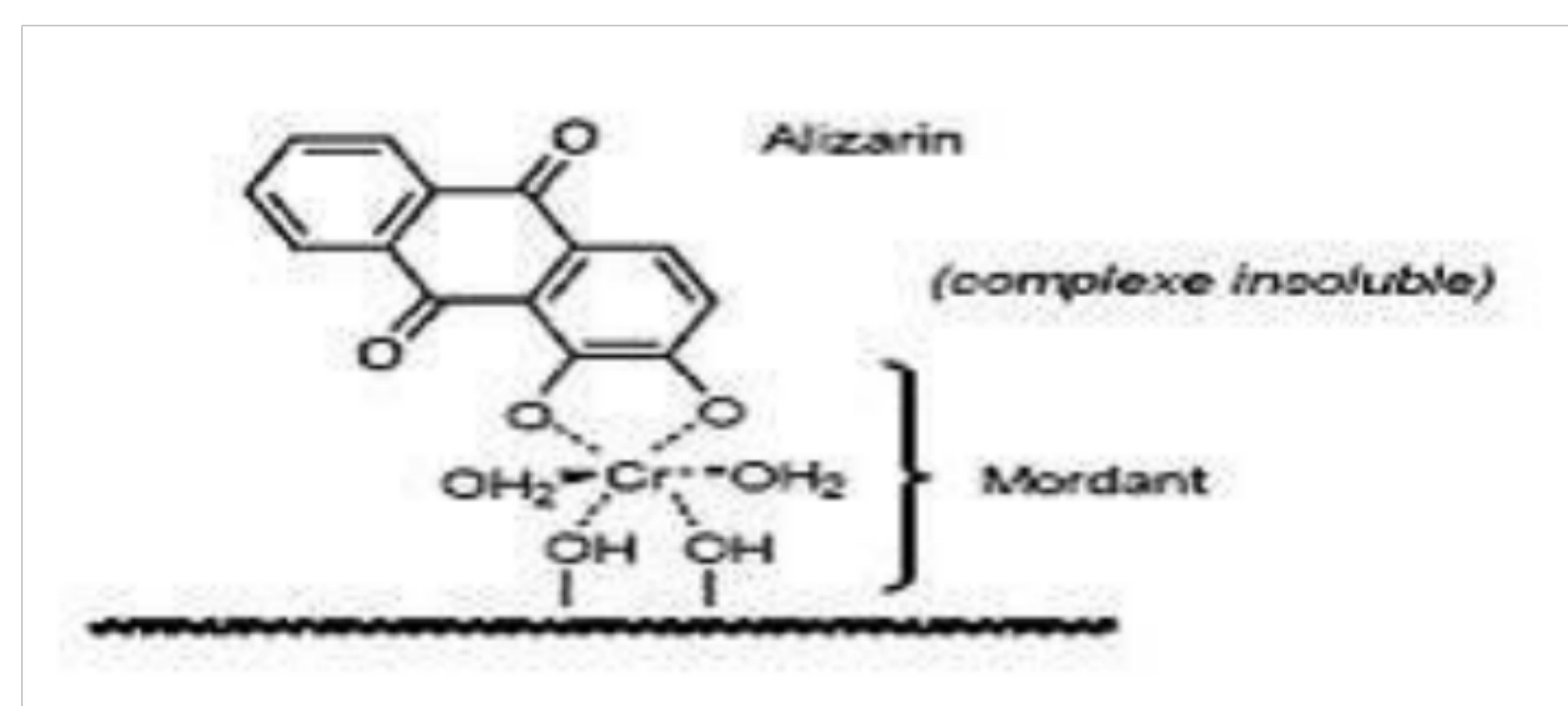


Figure I.9: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

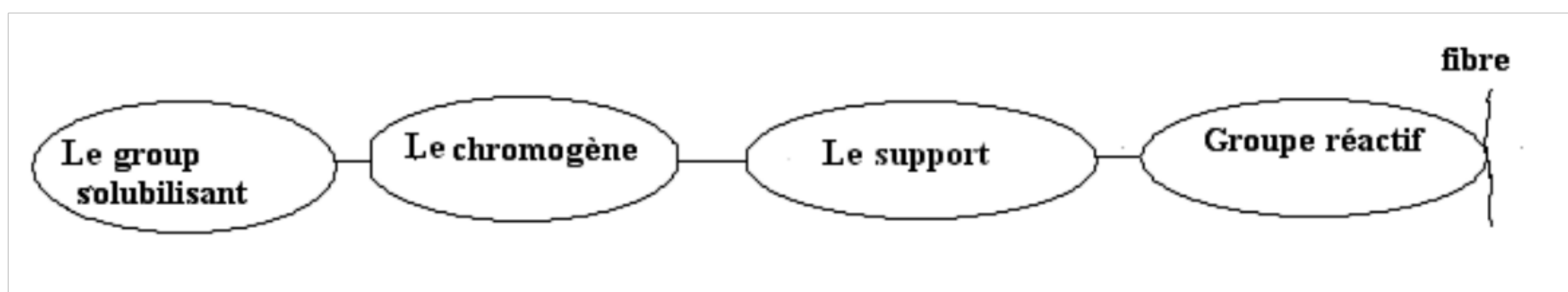
I.2.4.7. Colorants de cuve :

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. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance font d'eux des groupes les plus importants des colorants synthétiques [26]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [16].

I.3. Mécanisme de fixation des colorants :

On peut schématiser la structure colorant-fibre, une fois le colorant est fixé sur la fibre comme suit [16]:



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [26].

Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton, c'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

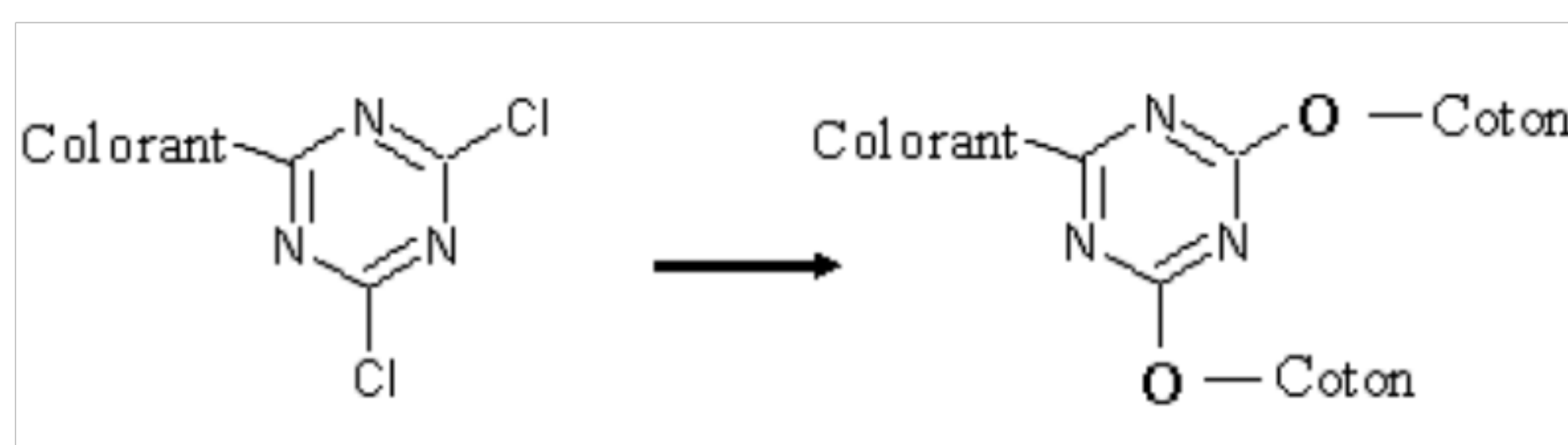


Figure I.10: La fixation du colorant réactif sur du coton.

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène soit par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [15].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Le pourcentage de fixation diffère d'un colorant à un autre.

Tableau I.3: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [27].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80- 90	Laine-nylon
Azoïque	90- 95	Cellulose
Basique	97- 98	Acrylique
De cuve	80- 95	Cellulose
Direct	70- 95	Cellulose
Dispersé	80- 92	Synthétique
Réactif	50- 80	Cellulose
Soufre	60- 70	Cellulose

D'après le tableau I.3, nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100 %. Les colorants qui ont un taux de fixation élevés sont ceux dispersés (90 -100 %) et basiques (95 -100 %), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

I.4. Toxicité des colorants :

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Des études [28, 29] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogènes des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [14].

Miller [7] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [30] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

I.4.1. Toxicité des colorants azoïques :

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [31]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [16, 32, 22].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [31] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [32]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl) [29].

I.4.2. Toxicité des triphénylméthanes :

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [33, 34]. Fernandes et al. [35], Rao [36] et Culp et al. [37] ont établi que le vert de malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne [38] ou levure [39, 40]. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [37]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [41]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [42]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.4.3. Toxicité des colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et de l'œil, ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ces colorants peut être fatale sur la santé humaine, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe [43].

Ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [44]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [45, 46]. Il

peut également causer des irritations gastrointestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [45, 47].

Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [48] et une toxicité à court terme chez le porc [49].

I.4.4. Toxicité des colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [50, 51]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [52] et Hawkins et al. [53, 54] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [55].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [28], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [56, 57].

I.5. Colorants textiles, environnement et santé :

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

I.5.1. Les dangers potentiels :

- **Eutrophisation** : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques.

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [58].

- **Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [59] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [60].

I. 5.2. Les dangers à long terme :

- **La persistance**: les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [61]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :
 - ✓ Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes;
 - ✓ Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés ;
 - ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants;
 - ✓ Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **La bioaccumulation**: désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs).

Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.
- **Cancer**: si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [62]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous produits

d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [63] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [37].

- **Les sous-produits de chloration (SPC):** le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [7] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [7, 64].

I.6. Méthodes du traitement des effluents textiles :

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I.2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Classés en deuxième étape, dans les industries des textiles ; les techniques de dépollution sont divisées en trois types : physique, chimique, et biologique [65, 66].

I.6.1. Méthodes physiques de traitement :

a) Filtration sur membrane :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se compose en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [7].

b) Adsorption sur charbon actif (ou sur un autre adsorbant) :

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (l'argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [67].

I.6.2. Méthodes physico- chimiques de traitement des effluents textiles :**Coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [65, 68]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.6.3. Méthodes chimiques de traitement des effluents textiles :

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées : pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [69].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont le H_2O_2 et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [70], mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Il est proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [70].

I.6.4. Méthodes biologiques de traitement

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

a) Traitement aérobie :

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres micro-organismes en une boue qui sédimente.

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

b) Traitement anaérobie :

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et dans les eaux souterraines.

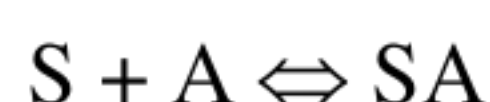
Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et al. (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [67].

CHAPITRE II

Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante [71]:



II.1. L'adsorption :

II.1.1. Définition :

Le terme « sorption » veut dire l'accumulation de matière sur un solide. Il s'emploie communément lorsqu'on se place à l'échelle atomique c'est-à-dire lorsque l'élément fixé est un atome, un ion ou bien une molécule simple. Il représente tout transfert d'ions ou de molécules de la phase liquide vers la phase solide impliquant ou non l'apparition d'une couche superficielle avec une épaisseur donnée ou bien un phénomène de diffusion dans le solide.

L'adsorption peut être définie comme l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface, les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat ou plus couramment soluté.

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique (physisorption ou chimisorption) dont le type dépend des propriétés physico-chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant [72].

II.1.2. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types:

II.1.2.1. Adsorption chimique (ou chimisorption): elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [73]. Il

existe des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

II.1.2.2. Adsorption physique (ou physisorption): contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [73- 75].

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals [76, 77]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorption faibles.

II.1.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption :

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.1.3.1. Structure des adsorbants :

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leurs particules fines, leurs structures en feuillets et leurs grandes surfaces spécifiques sont les principales propriétés qui leur confère une importante capacité d'adsorption. Les zéolites sont aussi parmi les adsorbants naturels qui sont caractérisés par une grande capacité de rétention qui est due essentiellement à leurs structures fibreuses et à leurs surfaces spécifiques importante.

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides est essentiellement utilisée pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments.

II.1.3.2. Influence de l'adsorbat :

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influencent la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisque la présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

II.1.3.3. Influence du pH :

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

II.1.3.4. Influence de la température :

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [14].

II.1.4. Description du mécanisme d'adsorption :

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide tels que:

- Force de van der Waals : une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de faible intensité. Ce type d'attraction a une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques
- Forces coulombienne : force électrostatique qui se produit entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution isomorphique ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organique ionisées.
- Liaisons hydrogène : il s'agit de liaison intermoléculaire qui se produit entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, S, Cl).
- Interactions hydrophobe : ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans

aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une simple partition. Les composés apolaires ont tendance à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobe de la surface des adsorbants [79, 80].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (II.1.1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

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

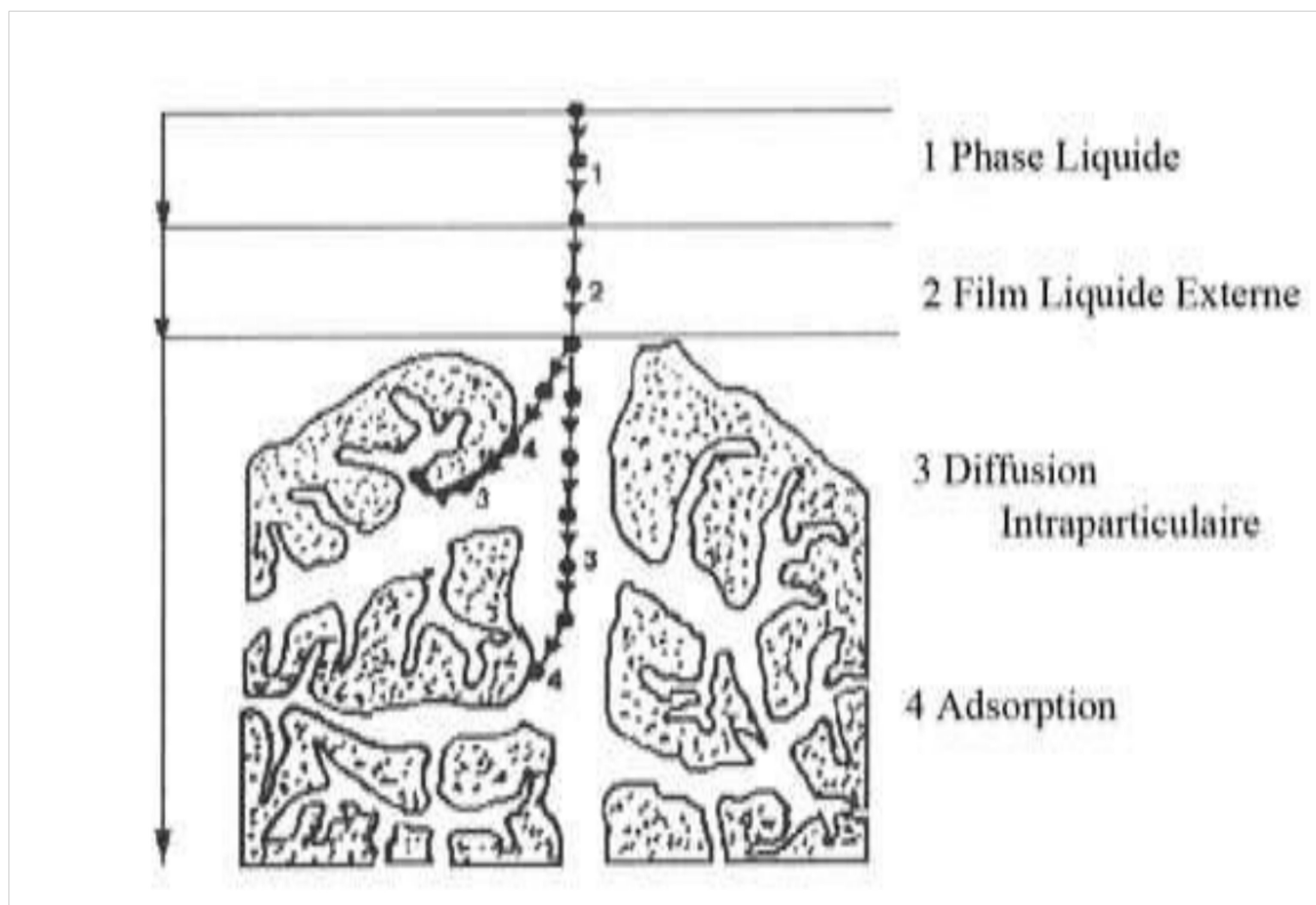


Figure II.1.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [7].

II.1.5. Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.1.5.1. Classes d'isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées:

L (Langmuir), **S** (Sigmoïde), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.1.5.1.1. Classe L: les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [81].

II.1.5.1.2. Classe S: Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [81].

II.1.5.1.3. Classe H: La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [81].

II.1.5.1.4 Classe C: Cette classe est caractéristique de l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [82].

La figure II.1.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

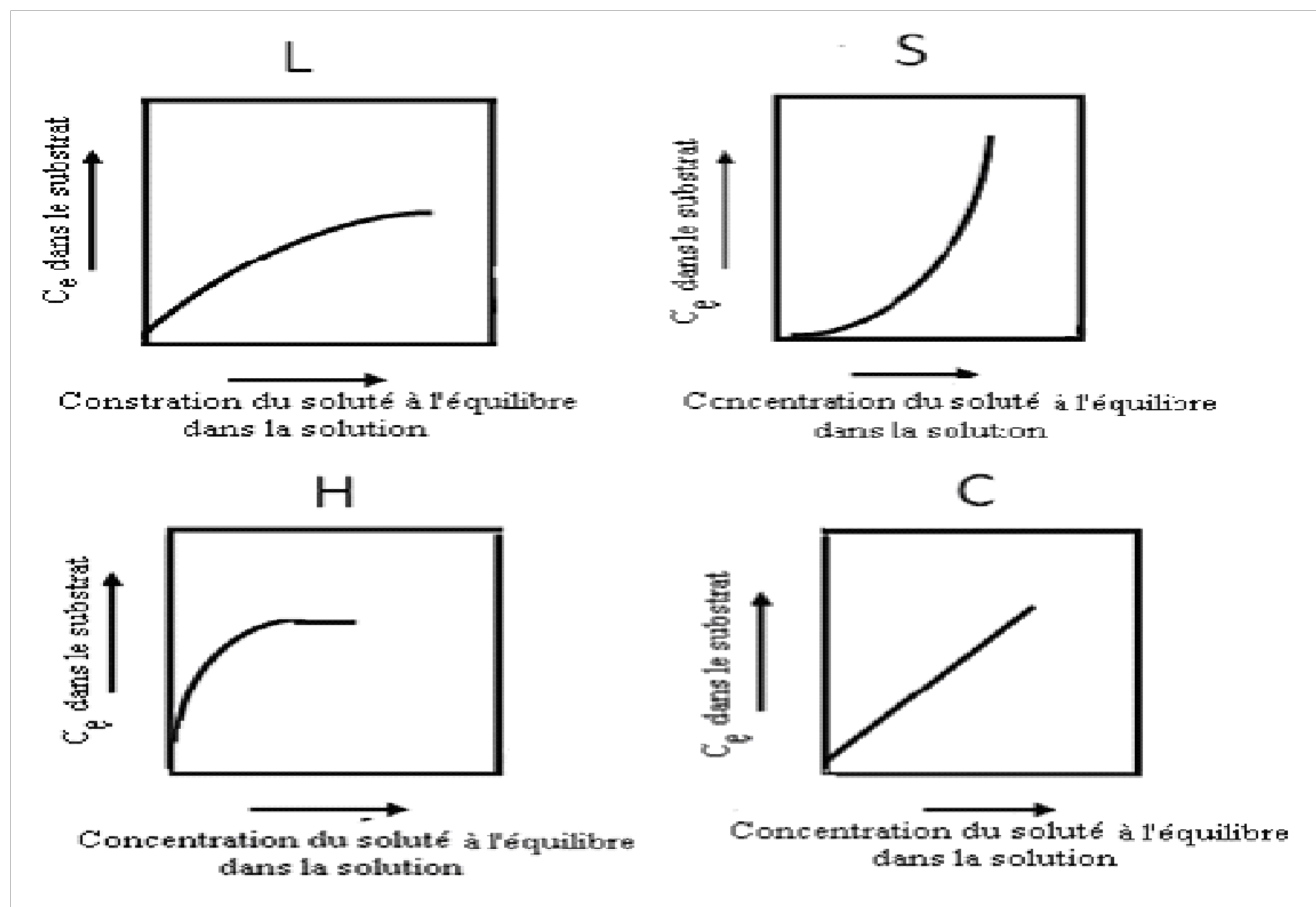


Figure II.1.2 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [81].

II.1.5.2. Modèles d'isothermes :

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante:

$$q = (C_i - C_e) \frac{V}{M} \quad \text{Eq II.1.1}$$

Avec :

q : quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_i : concentration initiale du soluté en (mg/l)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)

V : volume du soluté en litre (L)

m : masse de l'adsorbant en gramme (g).

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat [83].

II.1.5.2.1. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [85].

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq II.1.2}$$

Avec :

q : quantité d'adsorption en mg/g ;

K_f : constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : concentration à l'équilibre du soluté en mg/L ;

$1/n$: constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

Les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\ln q = \ln (K_f) + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Eq II.1.3}$$

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est important, tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable.

II.1.5.2.2. Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes:

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les même propriétés d'adsorption ;

- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution ;
- L'adsorption est limitée à la monocouche [84].

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

$$q = \frac{K_L M C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq II.1.4}$$

Avec:

K_L : constant de Langmuir

M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g)

Les deux constantes K_L et M peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M} \quad \text{Eq II.1.5}$$

II.1.5.2.3. Modèle de Temkin :

En dehors du paramètre Q qui peut être relié à la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder à cette variation d'énergie (ΔQ) ; c'est l'équation de Temkin formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide, et exprimée par l'équation suivante [85, 86] :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln K_T C_e \quad \text{Eq II.1.6}$$

La linéarisation de cette équation donne la relation $Q_e = f(\ln C_e)$ suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \cdot \ln C_e \quad \text{Eq II.1.7}$$

Où :

C_e : concentration du soluté à l'équilibre dans la solution (mg ou mmol/l),

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

R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mol K),

T : température absolue (K),

K_T (en l/g ou l/mmol) et b_T (en J g/mol²) : constante de l'isotherme de Temkin, (b_T est liée à la chaleur d'adsorption).

Ces interactions latérales (intermoléculaires) sont évaluées à travers le paramètre K_T comme suit :

- $K_T > 0$ Interactions répulsives
- $K_T < 0$ interactions attractives

Ce modèle suppose que l'enthalpie d'adsorption décroît linéairement en fonction du recouvrement Θ . Elle a été observée pour des taux de recouvrement de surface compris entre

$0.4 < \Theta < 0.8$ pour la phase liquide. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.

II.1.5.2.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est un modèle empirique basé sur la théorie de polanyi. Il est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution gaussienne d'énergie sur une surface hétérogène [87]. Sa forme est largement utilisée pour distinguer si l'adsorption est physique ou chimique [88]. Elle est exprimée comme suit [89]:

$$\frac{Q_e}{q_m} = \exp(-K_{DR} E^2) \quad \text{Eq II.1.8}$$

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} E^2 \quad \text{Eq II.1.9}$$

Où:

q_m : capacité de saturation théorique

E : potentiel de Polanyi

$$E = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C} \right) \quad \text{Eq II.1.10}$$

K_{DR} : Une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/KJ^2)

K_{DR} est calculé à partir de la pente du tracé de $\ln q_e$ en fonction de E^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (KJ/mol) peut être obtenue en appliquant l'équation suivante [90]:

$$E = (2 K_{DR})^{1/2} \quad \text{Eq II.1.11}$$

L'énergie (E) calculée à partir de l'isotherme de D-R donne des informations importantes sur les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique [91].

- $8 < E < 16$ KJ/mol : la chimisorption domine le mécanisme d'adsorption.
- $E < 8$ kJ/mol : le processus d'adsorption est de nature physique.
- $E > 16$ kJ/mol : l'adsorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

II.1.5.2.5. Isotherme d'Elovich :

L'équation décrivant le modèle d'Elovich [92] est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption:

Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches qui est exprimé comme suit:

$$\frac{Q_e}{q_m} = K_E C_E \exp - \left(\frac{q_e}{q_m} \right) \quad \text{Eq II.1.12}$$

K_E : constante d'Elovich exprimée en l.gm^{-1}

Le tracé de $\ln \frac{q_e}{C_e}$ en fonction de q_e permet de calculer les valeurs de q_m et K_E

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Eq II.1.13}$$

II.1.5.2.6. Modèle de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller) :

La théorie de l'adsorption multimoléculaire, développée par Brunauer, Emmet et Teller, connue sous le nom de théorie BET, est une extension du traitement de Langmuir. Lorsqu'une particule est adsorbée, elle crée un site d'adsorption supplémentaire permettant ainsi l'adsorption de plusieurs couches successives. La principale application est la mesure de la surface des solides.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante [93]:

$$Q_e = Q_m \cdot K \cdot \frac{C_e}{S} / \left[\left(1 - \frac{C_e}{S}\right) \left[1 + (K-1) \frac{C_e}{S}\right] \right] \quad \text{Eq II.1.14}$$

La transformée linéaire, permettant de vérifier la validité de cette équation, est :

$$\frac{C_e}{Q_e} (S - C_e) = \frac{1}{KQ_m} + \frac{K-1}{KQ_m} \frac{C_e}{S} \quad \text{Eq II.1.15}$$

Q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg)

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l),

S : solubilité du soluté (mg/l) à la température de l'expérience,

K : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface,

Q_m : quantité maximale adsorbée (mg).

II.1.6. Cinétiques d'adsorption :

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

II.1.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [93] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t .

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{Eq II.1.16}$$

Avec:

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

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

K_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation II.1.16 devient:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t \quad \text{Eq II.1.17}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

II.1.6.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre :

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq II.1.18}$$

Avec K_2 constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après intégration, l'équation II.1.18 devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq II.1.19}$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe t/q en fonction de t [84].

II.1.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Weber et Morris [94] ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra-particulaire, décrit par l'équation II.1.20 [95, 96]:

$$q_{\text{ads}} = K_d t_{1/2} + C' \quad \text{Eq II.1.20}$$

q_{ads} : quantité adsorbée de soluté en (mg/g) d'adsorbant à un instant t donné.

k_d : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g}^1 \cdot \text{min}^{1/2}$).

C' : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de q_{ads} en fonction de $t_{1/2}$ permet de calculer la constante de vitesse k_d et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

II.2. Les argiles :

II.2.1. Définition :

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités humaine. Le mot argile provient du mot grec « argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Elles sont constituées par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphe et des carbonatés [97].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilement de feuillets ou agrégats fibreux, et dont la dimension moyenne est de 2 μm environ [98].

Elles possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeable de fer (Fe), de magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : la grande superficie et la réactivité chimique à la surface [99].

II.2.2. Structure des argiles :

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés [98]. Elles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne :

- Couches
- Feuillets
- Particules élémentaires
- Cristallites

- **Les couches d'éléments**

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Figure II.2.1) ou d'octaèdres (Figure II.2.2).

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets (Figure II.2.1).

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH (Figure II.2.2).

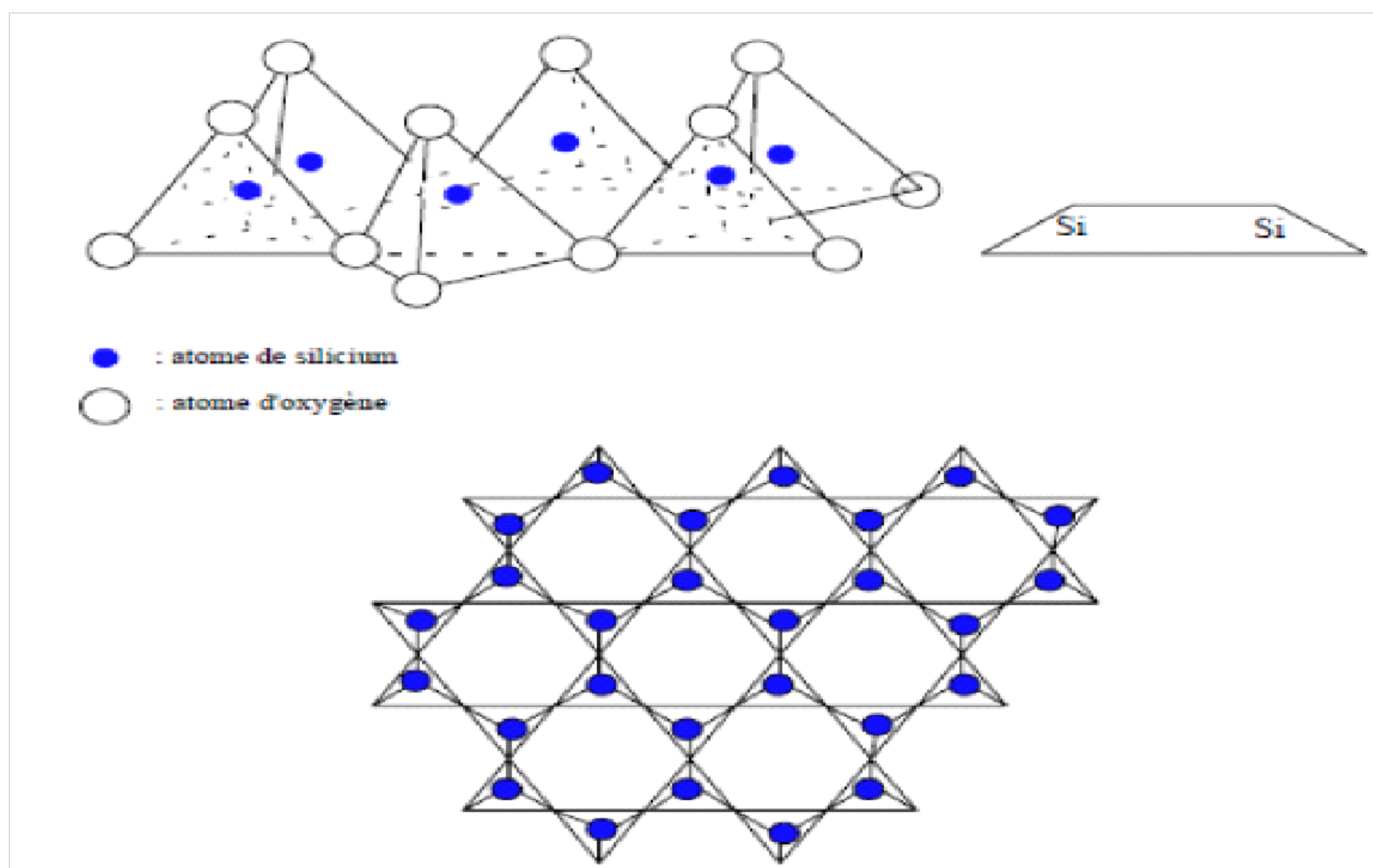


Figure II.2.1: Couche tétraédrique.

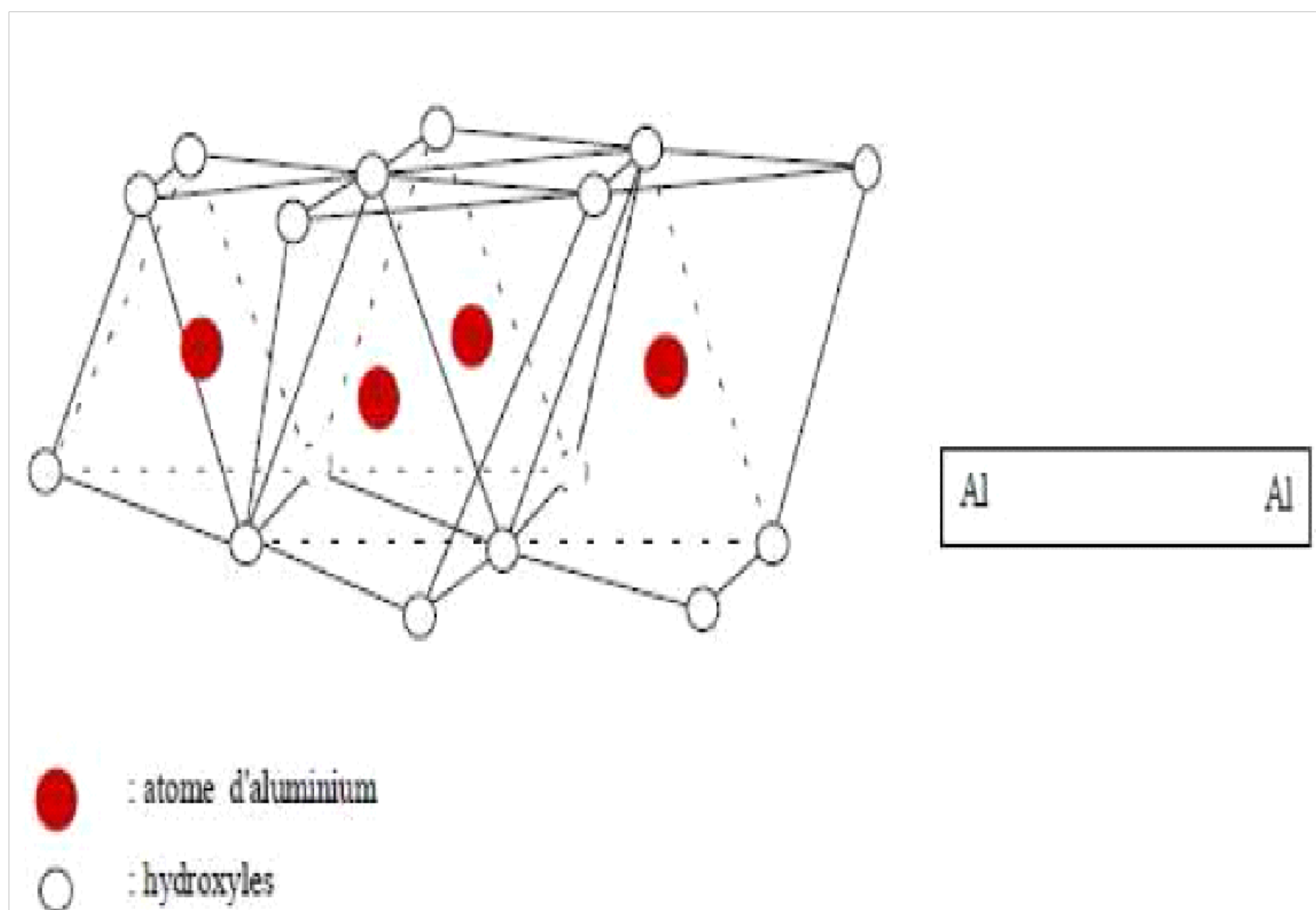


Figure II.2.2: Couche octaédrique.

- **Les feuillets élémentaires**

On distingue deux types de feuillets élémentaires [100]

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure II.2.3) exemple : (Kaolinite).

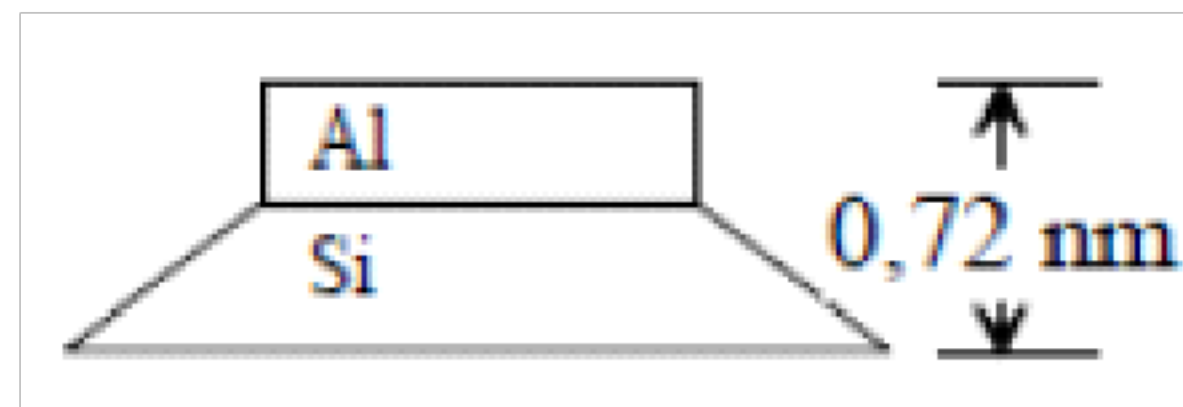


Figure II.2.3: Schéma du feuillet 1/1.

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Figure II.2. 4) exemple : Illites, smectites, interstratifiés, chlorite.

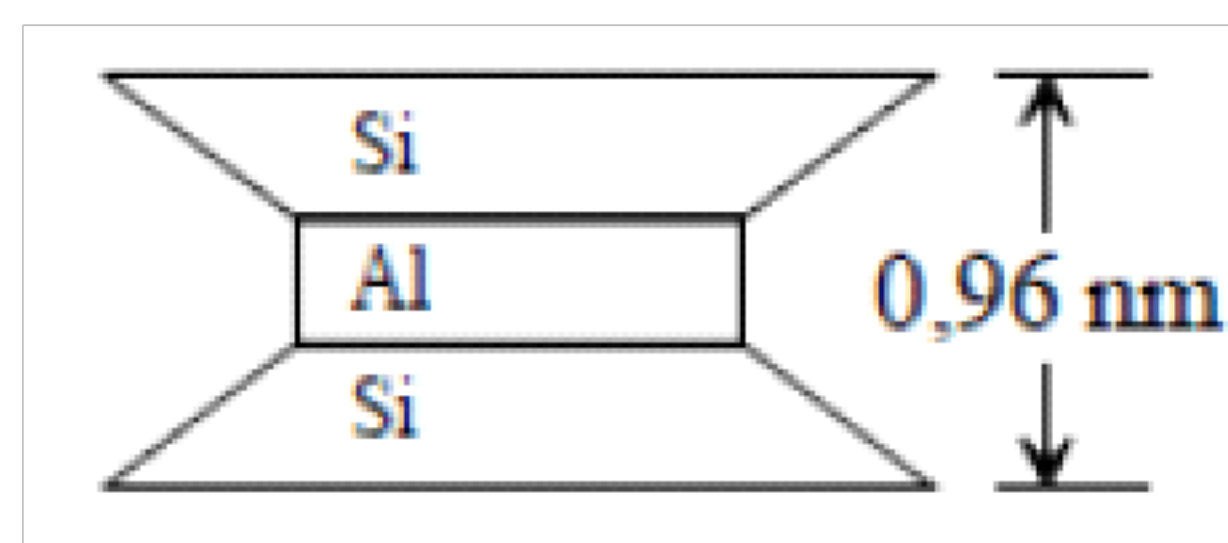


Figure II.2.4: Schéma du feuillet 2/1.

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

- **Particules élémentaires**

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

- **Cristallite ou tactoïde**

Les cristallites ou agrégats ou tactoïdes sont composés de plusieurs particules.

- **Texture**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face (Figure II.2.5).



Figure II.2.5: Texture des argiles.

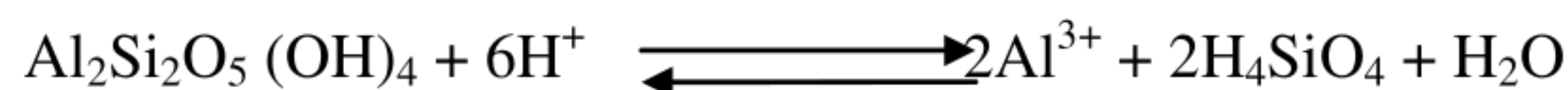
II.2.3. Familles des argiles :

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles:

II.2.3.1. La kaolinite (1/1, d=7Å°)

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice à deux couches; dans le feuillet élémentaire, une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO_4 tétraédrique. Cela signifie que les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine (Al_2O_3) qui peut atteindre 35 à 38 % dans le cas de l'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15 μm). L'équilibre de dissolution de la kaolinite en milieu aqueux acide qui libère de l'aluminium sous forme Al^{3+} est comme suit:

**II.2.3.2. Les montmorillonites (2/1, d=10Å°)**

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des sméctites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique - tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 Å° avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où le Al^{3+} est remplacé par le Mg^{2+} . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100 g d'argile calcinée à 900 °C [101].

L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75 % de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite.

II.2.3.3. les illites (2/1, d=10Å°) :

Les illites sont des silicates micacés à 3 couches, au-dessus et en dessous de chaque couche d' $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique se trouve une couche de SiO_4 tétraédrique. Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes.

Ils constituent une association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses), mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+) [102].

II.2.3.4. Les argiles fibreuses :

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite. On les trouve dans les milieux confinés.

II.2.4. Classification des argiles :

De ce fait, on peut distinguer plusieurs types d'argiles caractérisées par des propriétés différentes et dont la classification est principalement basée sur des notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques, certaines voient leurs minéraux s'organiser en feuillets, d'autres en fibres. Le tableau II.2.1 présente une synthèse de deux classifications : La première, établie par le comité international de classification et de nomenclature des minéraux argileux en 1966 est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique [103].

La deuxième, prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne tient pas compte des silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite [102, 104].

Cette classification met bien en évidence que les smectites se répartissent en plusieurs catégories. Les smectites sont di-octaédrique, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont Tri-octaédriques, comme l'hectorite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium. Elles se différencient également par le lieu de leurs substitutions isomorphes. Les atomes de silicium des sites tétraédriques sont remplacés par des atomes d'aluminium dans le cas de la beidellite. Pour l'hectorite et la montmorillonite les atomes de lithium et de magnésium se substituent respectivement au magnésium et à l'aluminium dans les sites octaédriques.

Les ions compensateurs des smectites possédant leurs substitutions isomorphes dans la couche octaédrique sont moins fortement liées aux feuillets et plus facilement hydratables.

L'effet du déficit de charges est écarté par la couche tétraédrique, ce qui confère à ces smectites des interactions interfoliaires plus faible. De plus, elles développent une surface

spécifique élevée (800 m²/g pour l'hectorite) ce qui les rend facilement disponibles dans un solvant organique après modification organophile [102].

Tableau II.2.1: Classification des phyllosilicates [102].

Charge X de feuille	Distribution des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations compensateurs
X > 0.6	Désordonnée	Mica dur X=2	-	Margarite	2	tétraèdres	Ca ²⁺ anhydre
				Clintonite	3		
		Mica X=1	-	Muscovite	2		K ⁺ anhydre
				Illite	3		
		Vermiculite 0.9 < X < 0.6	-	Phlogopites biotites	3		Mg ²⁺ , Na ²⁺ , Ca ²⁺ hydratés
				Vermiculite di octaédrique	2		
X > 0.2 5	Ordonné	Smectite	Saponite	Vermiculite tri octaédrique	3	Tétraèdre Octaèdre Octaèdre Tétraèdre Tétraèdre	Mg ²⁺ , Na ²⁺ , Ca ²⁺ , k ⁺ K ⁺ hydratés
				Saponite	3		
			Montmorillonite	Hectorite	3		
				Montmorillonite	2		
				Beidellite	2		
				Talc Minnesotaite			

II.2.5. Les bentonites :

Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation "Benton shale" et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) où la première exploitation de bentonite aurait été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River.

II.2.5.1. Origine de la bentonite :

La bentonite est une argile issue de l'altération et la transformation hydrothermale des tufs volcaniques, elle fait partie principalement du groupe des smectites. Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, une argile dont son nom dérive d'un dépôt chez Montmorillon, en France méridionale [105].

Selon leur nature de leur genèse, les bentonites contiennent une variété de minerais en plus de la montmorillonite, ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse. La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application. La couleur de la bentonite s'étend du blanc au vert olive léger, à la crème, au jaune, au rouge terreux, au brun. La bentonite se sent et semble graisseux ou cireux.

II.2.5.2. Les différents types de bentonite :

- **Bentonites calciques**

Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde, elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [106].

- **Bentonites sodiques**

Ce sont des argiles rares. Leur ion interfoliaire ou échangeable est le Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé (12 à 18 fois) [107].

- **Bentonites permutées**

Ce sont des bentonites calciques et dopées par des ions Na^+ .

- **Bentonites activées**

Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

II.2.5.3. Propriétés et caractéristiques des bentonites :

La bentonite présente des propriétés colloïdales fortes et son volume augmente plusieurs fois en entrant en contact avec l'eau, créant un fluide gélatineux et visqueux.

II.2.5.3.1. Propriété de gonflement :

La bentonite présente un taux de gonflement très élevé. Ce phénomène est dû aux faibles énergies de cohésion interfoliaire, et permet la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets [108]. Il existe deux types de gonflements:

- ♦ Gonflement cristallin de la montmorillonite, c'est le cas de la bentonite calcique. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å.
- ♦ Gonflement osmotique, c'est le cas de la bentonite sodique. Il est dû à la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ [109].

II.2.5.4. Domaine d'utilisation de la bentonite :

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante [100].

II.2.6. Propriétés des argiles :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable. Les minéraux argileux se caractérisent par cinq propriétés principales:

II.2.6.1. La capacité d'échange cationique CEC :

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites est déterminé par unité de masse ou de surface du solide. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de

l'échangeur [110], elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution qui peut être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

II.2.6.2. Gonflement :

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [110].

II.2.6.3. Charge des surfaces argileuses :

Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet [111, 112].

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible.

II.2.6.4. Surface spécifique des argiles

C'est la surface des feuillets celle de leurs bordures, exprimée en m^2 ou cm^2 par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés:

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité [113], lors des expériences l'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, conduit à la mesure d'une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et

mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables [114]. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [115].

II.2.6.5. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses [116].

II.2.7. Les argiles modifiées :

II.2.7.1. Généralités :

Les études effectuées sur les montmorillonites montrent que les cations polluants s'adsorbent facilement sur ces matrices [117, 118]. Par contre, le simple fait de remettre le système argileux en suspension aqueuse, en présence d'un autre cation, se traduit par un contre échange facile entre les cations en solution et ces polluants.

L'échange cationique ne conduisant pas à une fixation irréversible, il est utile de mettre au point des méthodes visant à fixer irréversiblement ces cations toxiques au sein de cette matrice minérale. L'utilisation des argiles modifiées par pontage pour la fixation de polluants organiques et inorganiques a attiré l'attention de beaucoup de chercheurs [119, 120]. Des études microscopiques ont permis de montrer que les argiles pontées fournissent des sites d'adsorption spécifiques pour les cations où l'interaction avec ces polluants soit différente d'un simple échange cationique. En d'autres termes, les matériaux composites qui sont les argiles pontées pourraient être de bons candidats pour diminuer la mobilité des cations toxiques [121- 123]. Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [124, 125].

Le principe de pontage est de prendre comme hôte un silicate lamellaire gonflant et d'y insérer par échange cationique des espèces polymériques cationiques d'une taille suffisante atteignant parfois le double de l'épaisseur du feuillet intrinsèque qui est d'environ de 10 Å. Ces espèces insérées doivent donc ensuite rester in-situ après calcination [126- 128]. La figure II.2.6 représente schématiquement la méthode de préparation des argiles pontées [126].

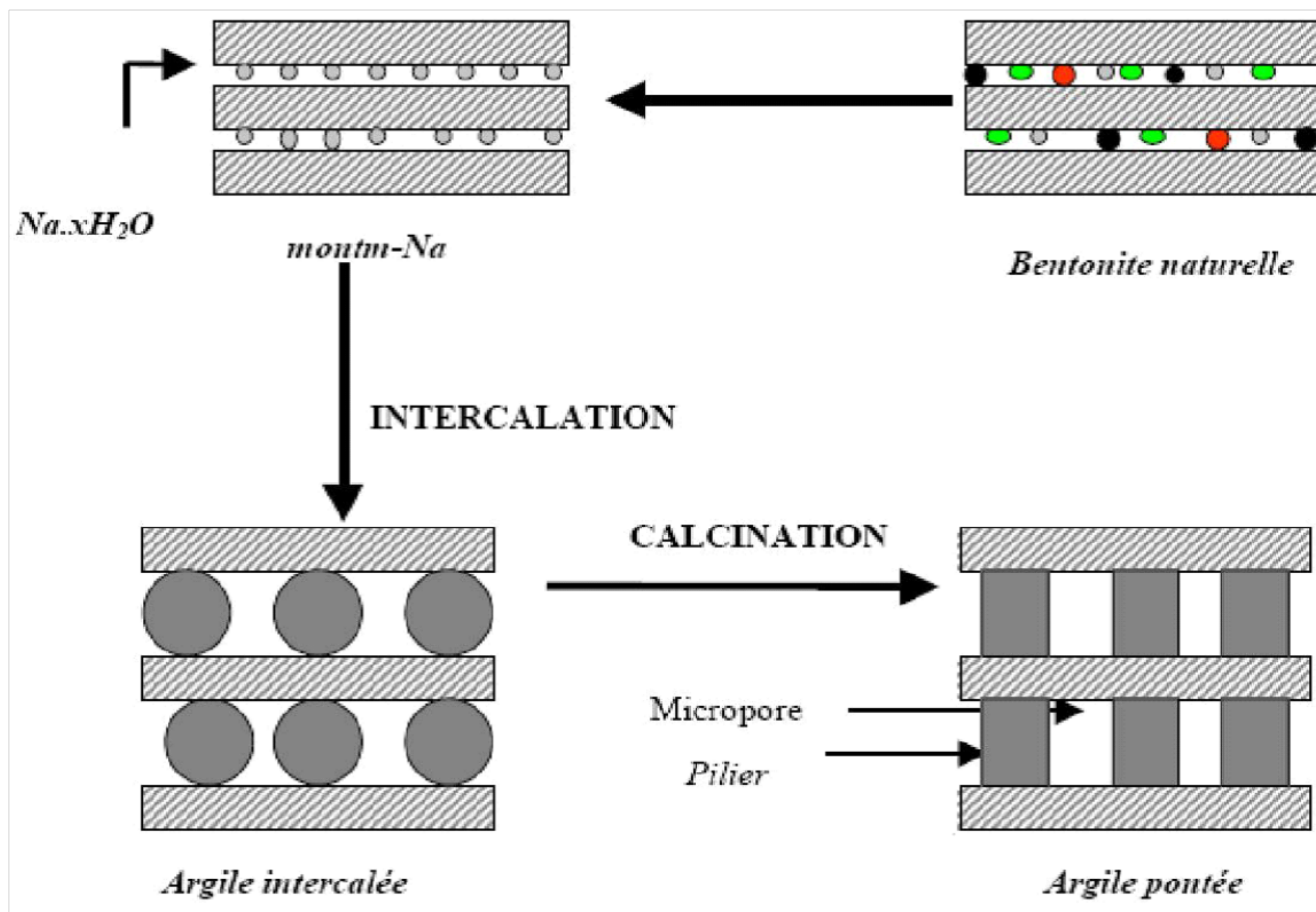


Figure II.2.6: Méthode de préparation des argiles pontées.

L'intérêt accordé cette décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles [123, 129]. Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polycations métalliques sont [130, 121, 131]:

- Un écartement entre les feuillets supérieurs à la taille des canaux des zéolites, et qui reste stable thermiquement;
- Une surface accessible développée par le pontage, supérieure à celle de l'argile collapsée;
- Une porosité totale qui augmente;
- Et enfin, une acidité développée par ces matériaux pontés, qui peut être d'origine différente ce qui engendre des sites actifs différents.

II.2.7.2. Paramètres influençant le pontage

La modification des argiles par pontage dépend de plusieurs facteurs, 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;

- 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);
- La concentration de l'argile dans la suspension, elle est fréquemment inférieure à 50 g/l [132];
- Le mode de séchage [133];
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère [133, 134];
- Et enfin, la température de calcination et la vitesse de chauffe. Plusieurs auteurs [131] préconisent une calcination lente ($< 60\text{ }^{\circ}\text{C/h}$) jusqu'à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau, qui conduirait à un matériau faiblement cristallisé.

II.2.7.3. Classification des argiles pontées :

Différents types de complexes argileux peuvent se former par pontage, selon la nature chimique du cation utilisé :

II.2.7.3.1. famille des complexes argano-argileux :

C'est le cas des bentonites modifiées (intercalées) par des ions organiques, tels que les ions tétaalkylammonium, alkylimidazolium et tétralkylphosphonium, issus de liquides ioniques qui sont des sels organiques dont les températures de fusion sont inférieures à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [135].

Les complexes argano-argileux possèdent un caractère hydrophobe et organophile et peuvent être utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les pesticides, et les colorants [136- 137].

II.2.7.3.2. familles des complexes inorgano-argileux :

Les complexes inorgano-argileux sont des argiles à piliers d'oxydes métalliques qui possèdent des propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles.

II.2.7.3.3. Familles des complexes inorgano-organo-argileux :

Ce sont des argiles mixtes, comme c'est le cas des montmorillonites intercalées par des polycations d'aluminium et modifiées encore par co-adsorption d'un métalkylammonium ou un autre tensioactif cationique [138].

CHAPITRE III

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 nos matériaux argileux en citant le matériel et les produits chimiques usagés dans ces manipulations.

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 spectrophotométrie infrarouge, la diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage (MEB), puis la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 Km au nord de Maghnia; aussi de gisement de M'Zila situé à 35 Km au nord de Mostaganem, et a 10 Kilomètres à l'Est du village d'Achastas.

III.1. Matériels et méthodes :**III.1.1. Produits chimiques :****Tableau III.1.1 :** Propriétés des produits chimiques utilisés.

Produits chimiques	Pureté	Marque
Citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)	99.8 %.	BDH Prolabo
Bicarbonate de sodium (NaHCO_3)	$\geq 99.0 \%$	Fluka Analytical
Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	$\geq 98.0 \%$	Sigma-Aldrich
Chlorure de sodium (NaCl)	99.0 %	Prochima-Sigma
Eau oxygéné (H_2O_2)	$\geq 35 \%$	Sigma-Aldrich
Nitrate d'argent (AgNO_3)	99.8 %	Analar normapur
Vert de méthyle ($\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Zn}$)	/	Biochem Biopharma
Dianix navy ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BrN}_6\text{O}_{10}$)	/	DyStar
Dianix rubine ($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{O}_7$)	/	DyStar
Nitrate ferrique ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	98 %	Sigma-Aldrich
Chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	99 %	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium (NaOH)	$\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique (HCl)	35- 37 %	Biochem Biopharma

III.1.2. Matériels :

- Balance : KERN ARJ 220-4M
- Centrifugeuse : SIGMA 2-16 K
- pH-mètre : inolab pH level 1
- Agitateur : HI 190M Hanna instruments
- Plaque chauffante : SCHOTT GERATE GMBH D-55122 Mainz
- Four : Nabertherm Controller B 170
- Etuve : Brinder Gmbh Bergstr. 14 D-78532 Tuttingen
- Spectrophotomètre uv-visible : UV mini 1240 SHIMADZU

III.1.3. Fiches techniques des adsorbats:**III.1.3.1. Le vert de méthyle :**

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Méthylgrün) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il dérive de l'hexaméthylpararosaniline. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un carbone [139]. La Figure III.1.1 représente la structure de colorant

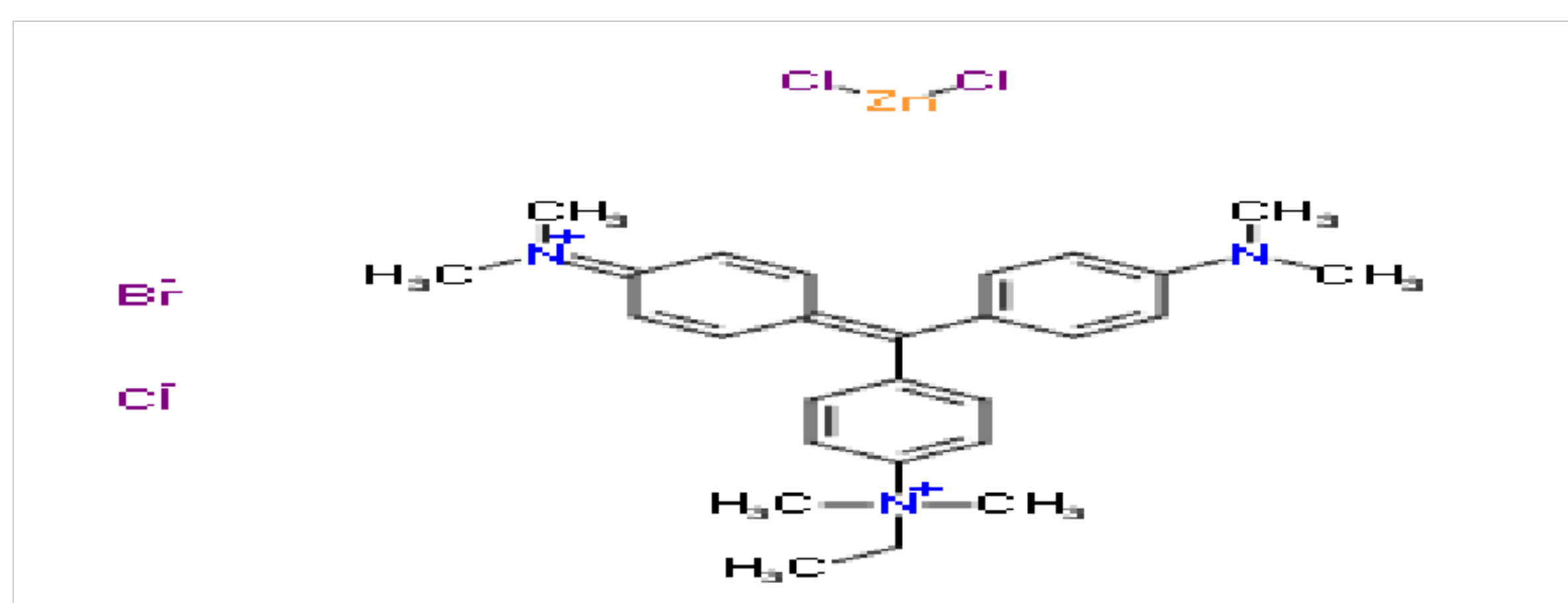


Figure III.1.1 : Structure cationique du vert de méthyle.

Tableau III.1.2: Les propriétés physicochimiques du vert de méthyle [139].

Aspect	Solide (Marron foncé)
Formule	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3.Cl_2Zn$
Masse moléculaire	$594.76 \text{ g.mol}^{-1}$
Absorption maximale	632 nm – 420 nm
Solubilité dans l'eau	Elevée
pH	$pH 4.4 < pH < 5.6$ à 1% H_2O
Odeur	Inodore
Classe d'inflammabilité	Non combustible

III.1.3.2. Dianix rubine :

Dianix rubine connu sous le nom de Disperse Red 167 est de formule développée : Acétate de 2- [3-acétamido-N- (2-acétyloxyéthyl) -4 - [(2-chloro-4-nitrophényl) diazényl] anilino] éthyle.

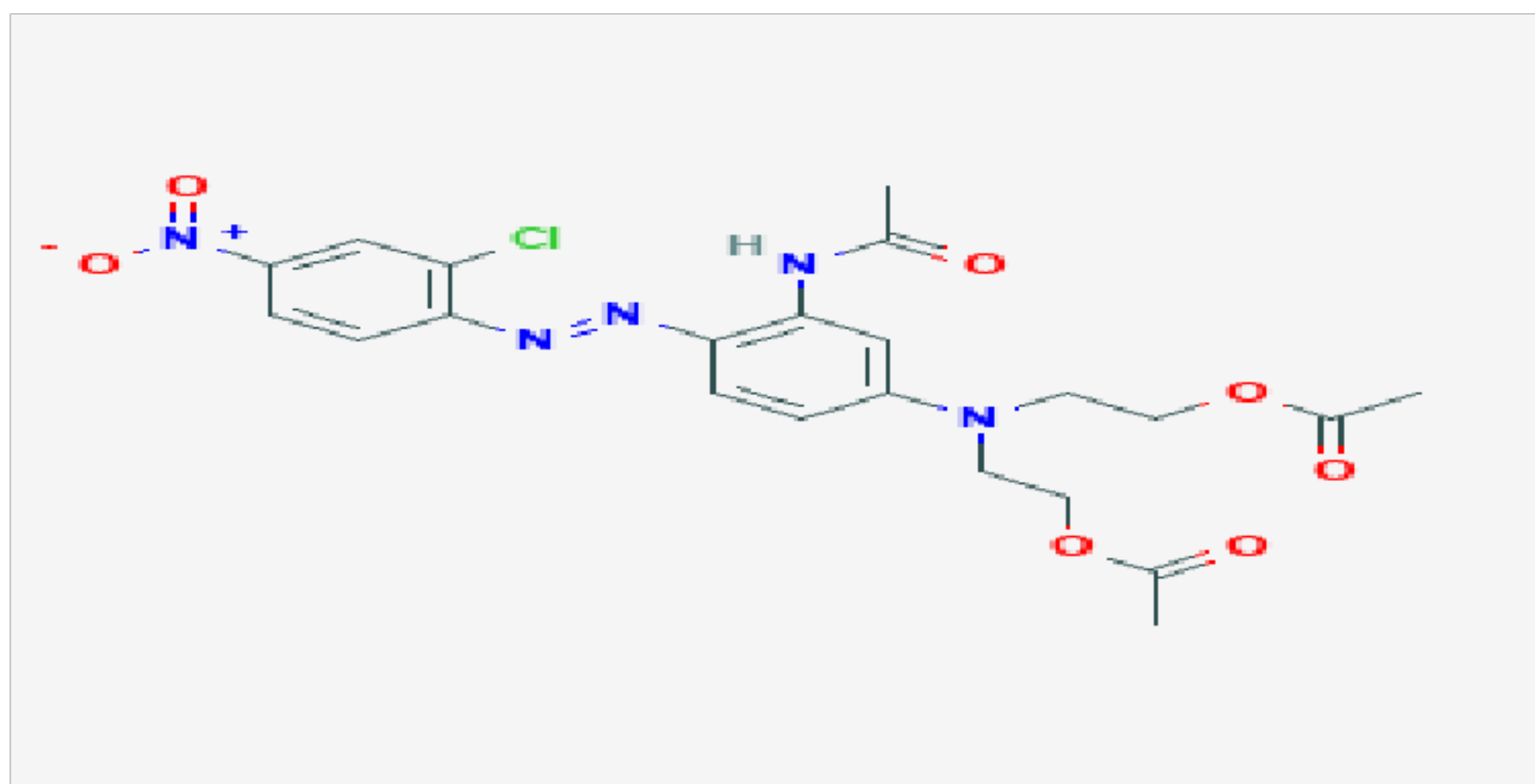


Figure III.1.2: Structure du Dianix rubine.

Tableau III.1.3: Les propriétés physicochimiques du Dianix rubine [140].

Aspect	Solide (rouge)
Formule	$C_{22}H_{24}ClN_5O_7$
Masse moléculaire	505.912 g / mol
Absorption maximale	474 nm
Densité	1.36 g/cm ³
Pression de vapeur	7.59 E -20 mmHg à 25°C

III.1.3.3. Dianix navy :

Dianix navy connu sous le nom de Disperse blue black 79 est de formule développée : 2-[5-acetamido-N-(2-acetyloxyethyl)-4-[(2-bromo-4,6-dinitrophenyl) diazenyl]-2-methoxyanilino] ethyl acetate

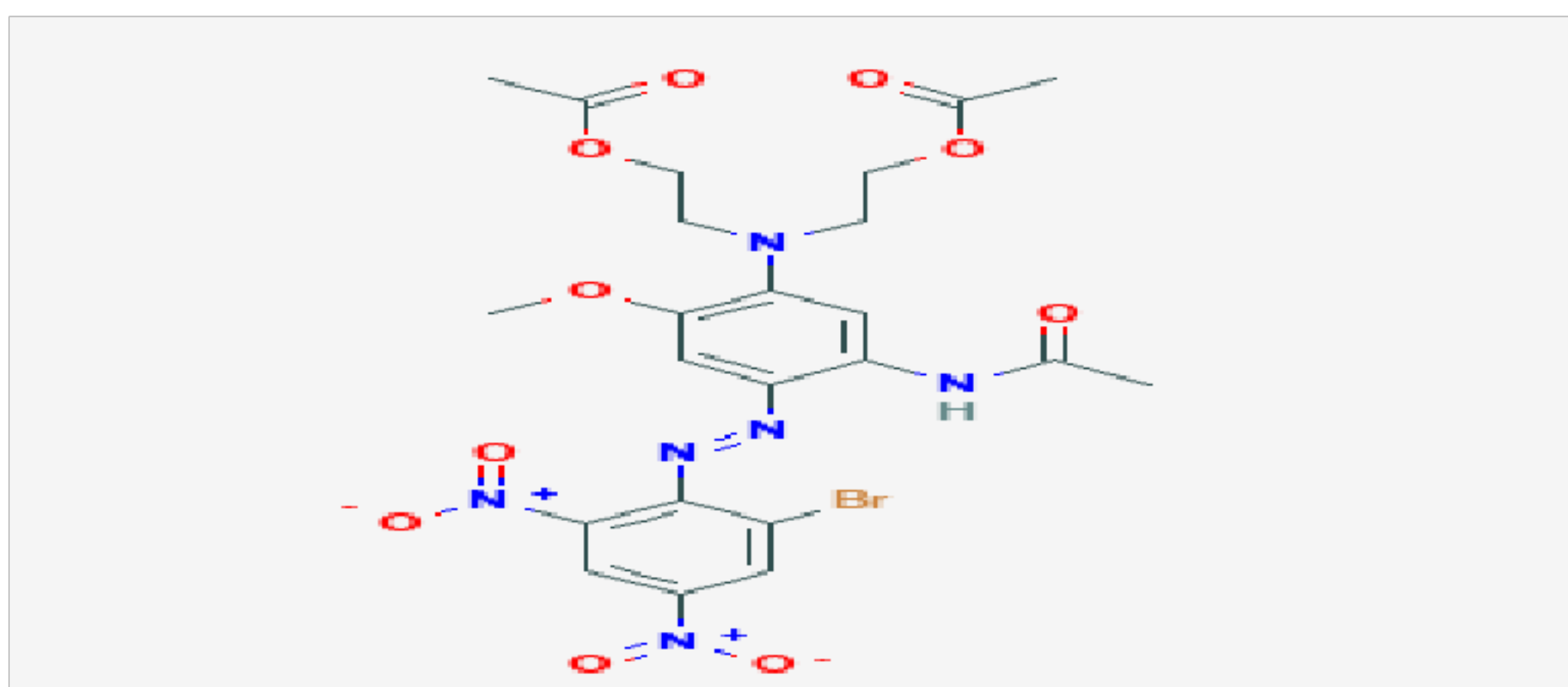


Figure III.1.3 : Structure du Dianix navy.

Tableau III.1.4: Les propriétés physicochimiques du Dianix navy [140].

Aspect	Solide (bleu noir)
Formule	$C_{23}H_{25}BrN_6O_{10}$
Masse moléculaire	625.389 g / mol
Absorption maximale	474 nm
Densité	1.53 g/cm ³
pH	4-6

III.1.4. Préparation des adsorbants :

III.1.4.1. Purification de la bentonite brute :

La méthode de purification de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement de se débarrasser de toutes les impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu m$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique.

II.1.4.1.1. Sédimentation :

Cette méthode est basée sur la loi de stockes qui relie la taille des particules à leur vitesses de sédimentation V .

$$V = 2g r^2 (\rho - \sigma) / 9\eta \quad \text{Eq III.1.1}$$

Où :

r : rayon de la particule supposé sphérique (cm)

ρ : masse volumique de la particule.

σ : masse volumique de l'eau (1 g.cm^{-3} à 20°C).

η : coefficient de viscosité de l'eau (10^{-2} poise à 20°C).

La vitesse de sédimentation s'écrit alors en fonction du diamètre « d » des particules.

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant entre la taille des particules et leur vitesse de chute dans un liquide donné, et qui permet l'élimination des matières solubles dans l'eau.

20 g de bentonite sont dispersés dans 1 litre d'eau distillée et maintenues sous agitation magnétique pendant 20 min à température ambiante. Après décantation (24 heures), la partie

surnageant est filtrée puis séchée à 80 °C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké dans un dessiccateur.

III.1.4.1.2. Traitement chimique :

La bentonite obtenue par sédimentation subie un second traitement chimique afin d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans la bentonite comme les chlorures, les carbonates et les matières organiques.

- **Lavage par solution tampon :**

10 g de bentonite séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de citrate de sodium $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0,02 M), de bicarbonate de sodium NaHCO_3 (0.03 M), chlorure de sodium NaCl (2 M) à $\text{pH} = 7.8$, le mélange est chauffé sous agitation magnétique à température de 40 °C pendant 1 heure en ajoutant 3 g de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ après 30 min.

Le mélange ainsi refroidi est filtrée par centrifugation à 3500 tr/min. La bentonite est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

- **Lavage par HCl :**

10 g de bentonite séchée (obtenue après le traitement précédent) sont immergés dans 250 ml de HCl (0.1 M), afin de détruire tous les carbonates qui se trouvent dans les particules argileuses et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant deux heures.

La bentonite est ensuite récupérée par centrifugation à 3500 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . La bentonite est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

- **Lavage par H_2O_2 :**

10g de bentonite séchée (obtenue après le traitement précédent), sont dispersés dans 500 ml de H_2O_2 à 10 volumes (afin d'éliminer toute trace de matières organiques) et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures. Le mélange est ensuite chauffé à 70 °C pendant 30 min, puis séparé par centrifugation à 3500 tr/min et lavé à l'eau distillé. La bentonite est séchée, broyée, tamisée et stockée.

II.1.4.1.3. Préparation de la Montmorillonite Na^+ :

Le cation inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a une influence sur la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des feuillets et sont moins facilement échangeables.

Plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Ca}^{+2} < \text{Mg}^{+2} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$

Par un processus d'échange cationique, on substitue des ions sodium aux ions initialement présents dans les feuillets.

Les ions sodium sont souvent choisis comme ions compensateurs car ils sont plus facilement hydratés et favorisent le gonflement et la dispersion de la montmorillonite dans l'eau.

10 g de montmorillonite purifiée sont dispersés dans 500 ml d'une solution de NaCl (0.5 N), mis sous agitation magnétique et portés à 70 °C durant 4 heures. Le mélange en suspension est obtenu par centrifugation à 3500 tr/mn. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une bentonite monoionique. La bentonite est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l' AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur [100, 141, 142].

III.1.4.2. Préparation des bentonites pontées :

III.1.4.2.1. Solutions pontantes :

Nous avons synthétisé deux solutions pontantes à base d'aluminium Al(III) et de fer Fe(III).

Dans la préparation de ces deux solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte).

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

Les différentes conditions de préparation des solutions pontantes utilisées sont reproduites par le Tableau suivant :

Tableau III.1.5: Caractéristiques des solutions pontantes préparées.

Solutions pontantes	Solution 1	Solution 2
Formule du Polycation	$[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$	n.i.
Symbole	$\text{Al}_x(\text{OH})_y$	$\text{Fe}_x(\text{OH})_y$
Rapport molaire	$\text{OH}/\text{Al} = 1.8$	$\text{OH}/\text{Fe} = 2$
Concentration finale $[\text{Me}]_f$ (mol.L^{-1})	0.1	0.2
Temps de vieillissement (heures ou jours)	48 h	10 j

n.i. non identifiée

- **Solution 1 :**

Dans cette synthèse, nous procédons à la titration d'une solution de chlorure d'aluminium 0,5 M ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par une solution basique 0.225 M.

- **Solution 2 :**

Cette solution est préparée en titrant une solution de nitrate ferrique 0.43 M ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), par une solution d'hydroxyde de sodium 0.75 M selon les conditions présentées dans le Tableau ci-dessus. La solution "2" préparée est mise dans des flacons sombres à l'obscurité.

II.1.4.2.2. Protocole d'intercalation:

Des suspensions de Na-Bentonite, initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte ($8.1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) à l'aide d'une burette, par des solutions pontantes (1, 2) sous agitation rapide et permanente.

A la fin de la titration, nous laissons les bentonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 4 heures dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages à l'eau distillée, les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation, les résidus sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils [119, 143].

La calcination de Fe-PILC et Al-PILC se fait par traitement thermique à 450°C et 400°C respectivement sous air pendant 4 heures avec une montée de température de 5°C/min [144].

III.1.5. Dispositif Expérimental : (déroulement des expériences)

La solution mère en vert de méthyle (200 mg/L) a été préparée par dissolution de 0. 2 g dans 1L d'eau distillée.

La solution mère de Dianix rubine (70 mg/L) a été préparée par dissolution de 0. 07 g dans 1L d'eau distillée.

La solution mère de Dianix navy (100 mg/L) a été préparée par dissolution de 0. 1 g dans 1L d'eau distillée

Les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées afin d'élaborer les courbes d'étalonnage.

* Les expériences sont réalisées dans des béchers de 100 ml à la température ambiante. Une masse précise de bentonite (Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC) a été ajoutée à la solution contenant le colorant. Les mélanges obtenus sont agitée avec une vitesse d'agitation fixe.

*Ces expériences sont réalisées avec des intervalles de temps allant de 2 minutes jusqu'à 3 heures, à la fin de chaque intervalle les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation.

*Les solutions obtenues sont analysées par spectrométrie UV-Visible.

III.2. caractérisation des adsorbants:

III.2.1. Description des techniques de caractérisation :

III.2.1.1. La diffraction des rayons X :

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargée électriquement et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffuse n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés par un cristal sont en phase. On dit qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n = nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2 d \sin\Theta = n\lambda \quad \text{Eq III.2.1}$$

Avec :

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

Θ : angle de réflexion ;

d : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : ordre de réflexion.

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractants en phase. Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent.

Il peut être déterminé en appliquant la formule de Sherrer (1918) :

$$d_{hkl} = \Theta \lambda \cos l_{hkl} K' \quad \text{Eq III.2.2}$$

Ou :

d_{hkl} : longueur du domaine cohérent selon la direction hkl ;

l_{hkl} : longueur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian) ;

K' : constante de l'appareil utilisé ;

λ : longueur d'onde de rayonnement ;

Θ : angle de diffraction

- **Conditions expérimentales :**

Les deux méthodes d'investigation par diffraction des rayons X (DRX) les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses permettent de déterminer qualitativement et/ou quantitativement les minéraux argileux.

La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à analyser une poudre totale et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

La deuxième méthode consiste à analyser la fraction argileuse (fraction $<2 \mu\text{m}$) extraite du matériau et préparée sous forme d'agrégats orientés.

Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants [145].

III.2.1.2. Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, elle résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire fournit des informations précieuses sur les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [146].

Spectroscopie infrarouge c'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [147]. Les bandes d'absorption infrarouges correspondent à des transitions d'énergie de rotation de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental [148].

III.2.1.3. Analyse (BET) :

- **Définition :**

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

La connaissance de la surface spécifique, appelée Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'applications : catalyseurs, produits pharmaceutiques, charbon actif [149].

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçues pour la détermination de la surface spécifique. Le choix du mode de mesure de la surface spécifique, dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon: l'aspect (poudre ou corps solide), la géométrie, la valeur de la surface, faible (surface $<10 \text{ m}^2/\text{g}$) ou élevée (surface $>100 \text{ m}^2/\text{g}$) [150]

- **Principe :**

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- Une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon ;
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (force de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entoureraient l'échantillon à analyser,

Elles se manifestent toujours à des températures basses, quel que soit la nature chimique de corps en présence.

- **Calcul de surface spécifique :**

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmet et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [151].

La surface BET est calculée par la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = n_m N_a \sigma \quad \text{Eq III.2.3}$$

D'où

S_{BET} : surface spécifique (m^2/g)

N_a : nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) ;

σ : surface occupée par une molécule d'azote ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)

n_m : nombre de moles nécessaire pour la formation d'une monocouche (mol/g)

$$\text{Avec } n_m = V_m / 22414 \quad \text{Eq III.2.4}$$

L'équation (III.2.4) devient :

$$S_{\text{BET}} = 4.356 V_m \quad \text{Eq III.2.5}$$

Le volume V_m est déterminé par L'équation BET sous sa forme linéaire, qui est comme suite :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{\text{ads}}(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq III.2.6}$$

Ou :

V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression p ;

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide [152].

• Adsorption-désorption d'azote :

L'adsorption-désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. La connaissance de ces caractéristiques est d'autant importante que les propriétés catalytiques sont définies par la surface accessible, l'adsorption ainsi que les ouvertures permettant l'accès aux sites actifs de réactifs ou de produits.

La quantité d'azote physisorbée à température constante (-196°C) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante. Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (Figure III.2.1) [102]:

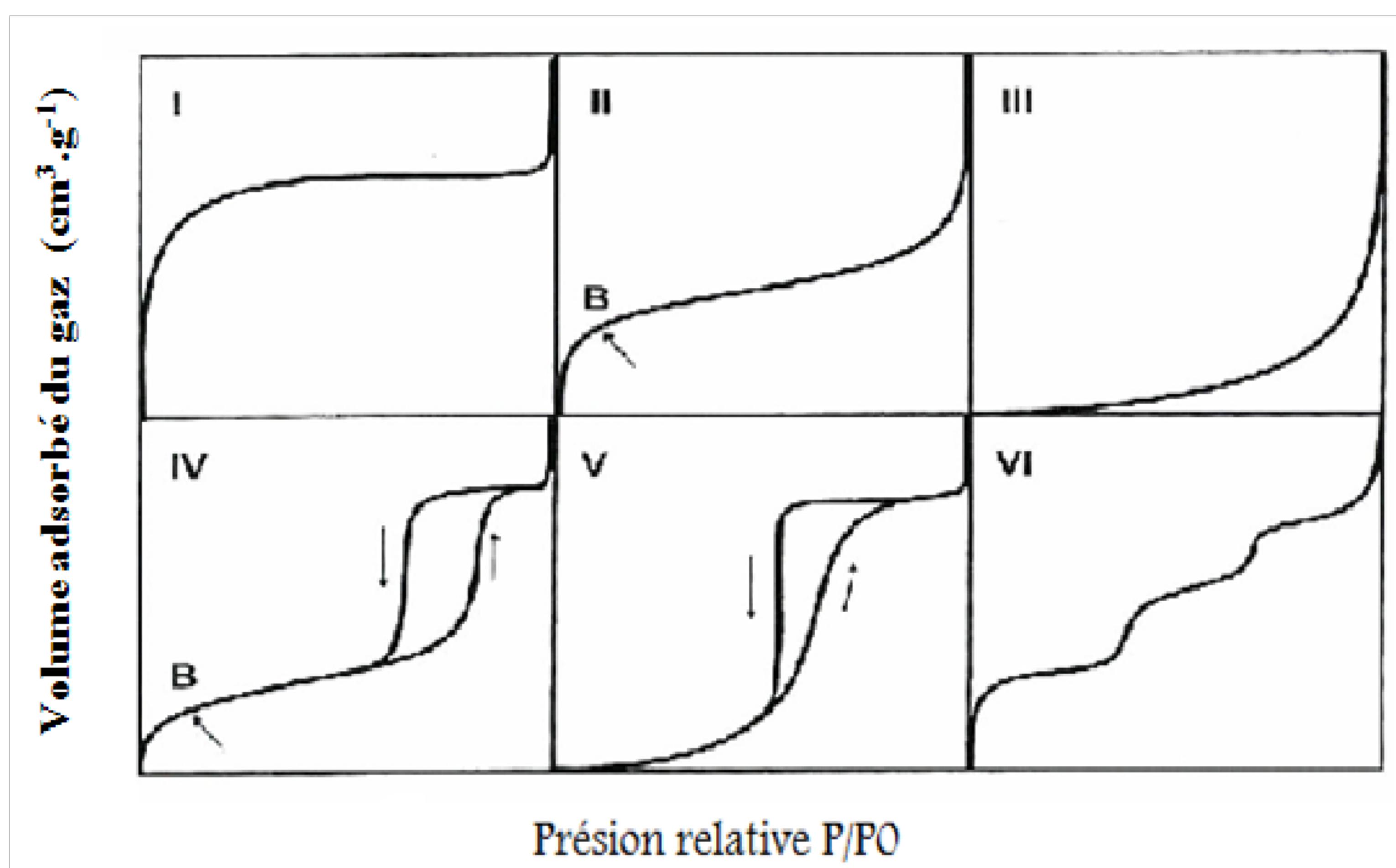


Figure III.2.1: Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC.

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification a été proposée initialement par Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller (BDDT) et reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC qui a rajouté le cas des isothermes à marche (Figure III.2.1).

-Le type **I** est obtenu sur des solides microporeux ou ne présentant pas de porosité (diamètre de pores inférieur à 2 nm).

-Les types **II** et **III** sont obtenus sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type **III** est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type **II**, faibles valeurs de pressions relatives P/P_0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée, qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.

-Les types **IV** et **V** sont obtenus en présence de solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les

pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption générant le cycle d'hystérèse. Le type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

-Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphite. Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (Figure III.2.2).

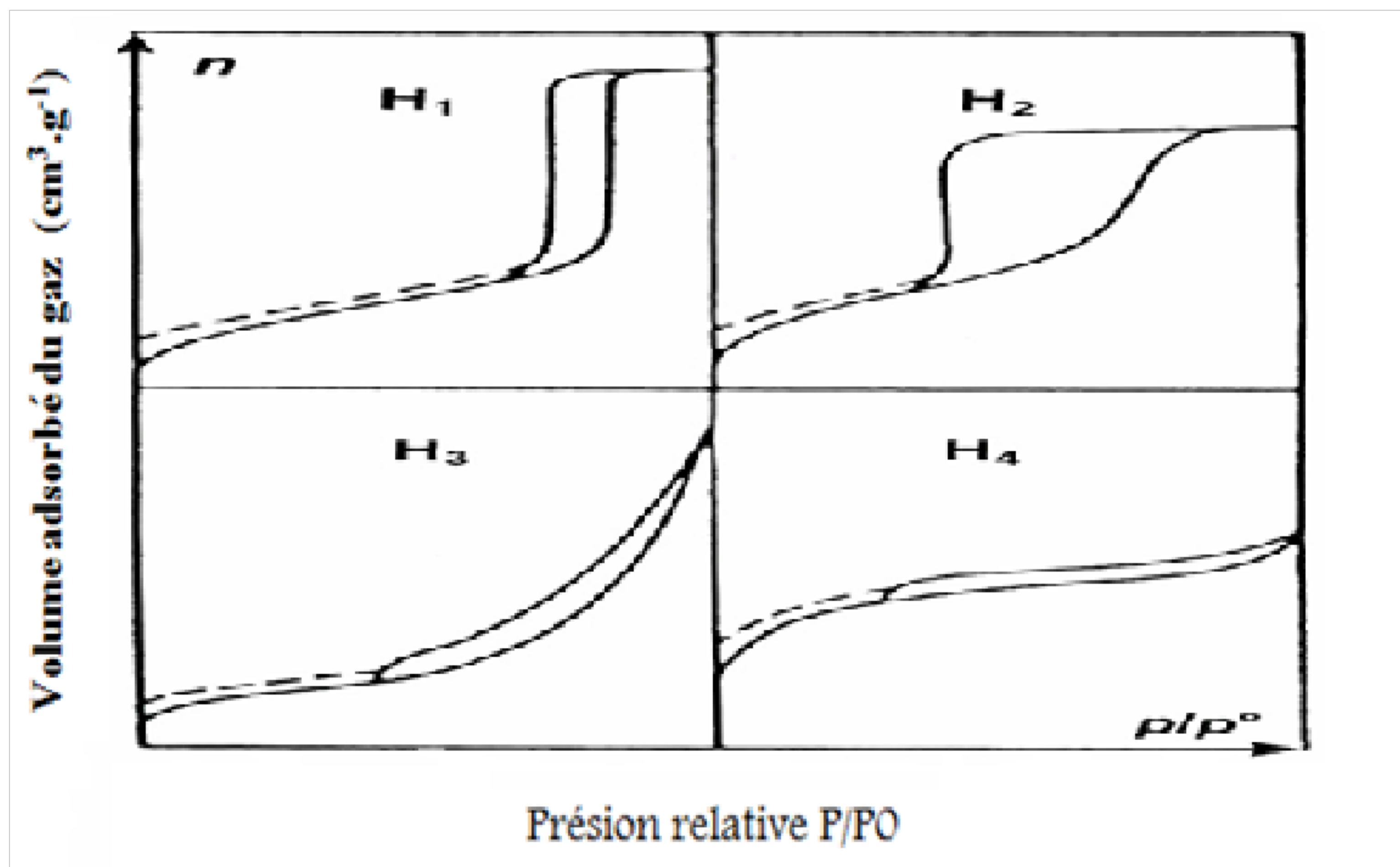


Figure III.2.2 : Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC.

- Le type **H1** correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités.
- Le type **H2** est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.
- Le type **H3** est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.
- Le type **H4** est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.
- L'absence de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 3,5 - 4 nm. En effet, pour des valeurs de

$P/P_0 < 0,42$, la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbat devient gazeux (dans le cas des argiles purifiés ou intercalés) [102].

III.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre $0,4 \text{ nm}^2$ et 20 nm^2 [141].

- **Principe :**

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de $0,1$ à $0,2 \text{ }\mu\text{m}^3$. Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles

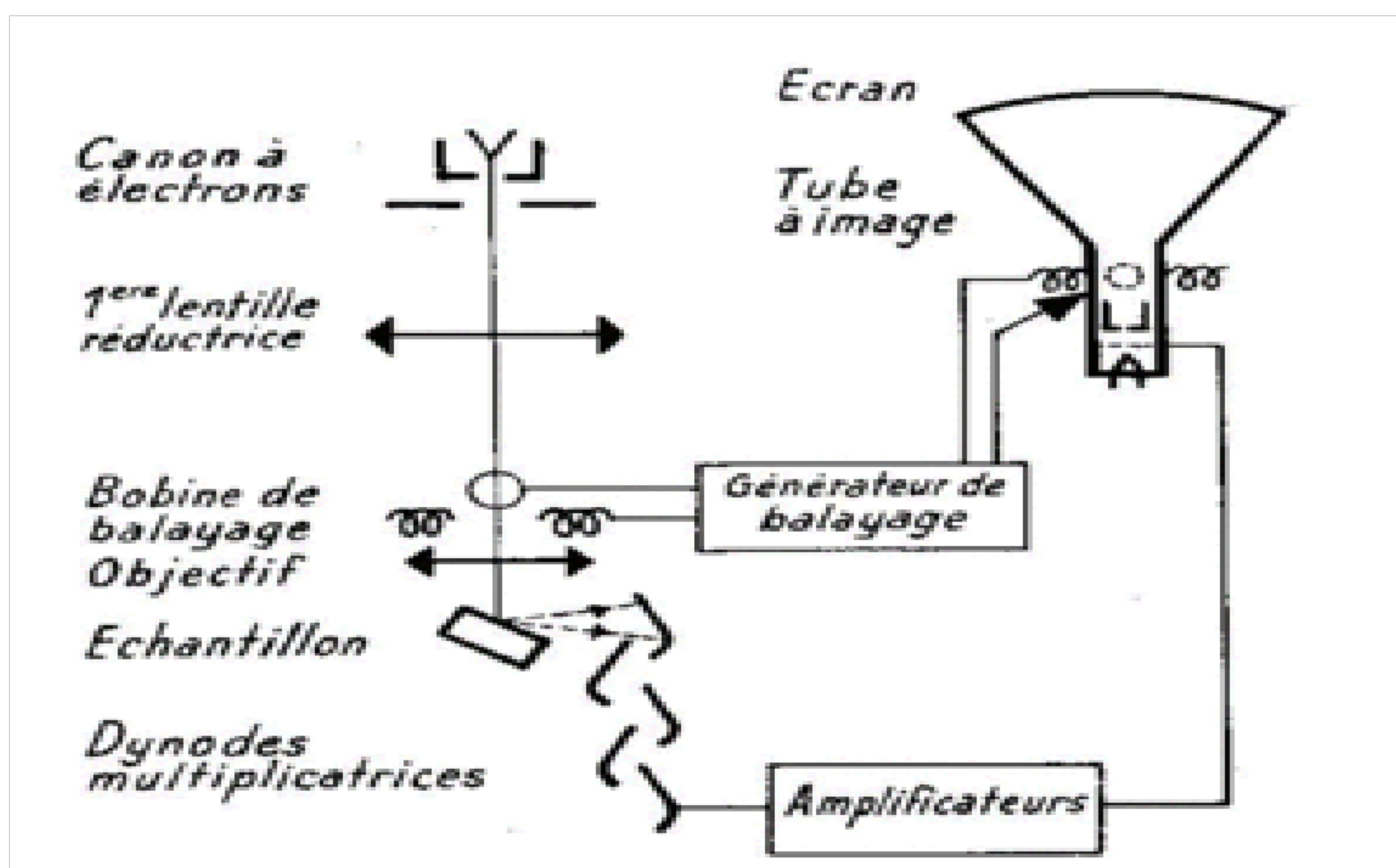


Figure III.2.3: Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.

La figure III.2.3 est le schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image. La figure III.2.4 illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne

électronique. La cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique [141].

- **Appareillage :**

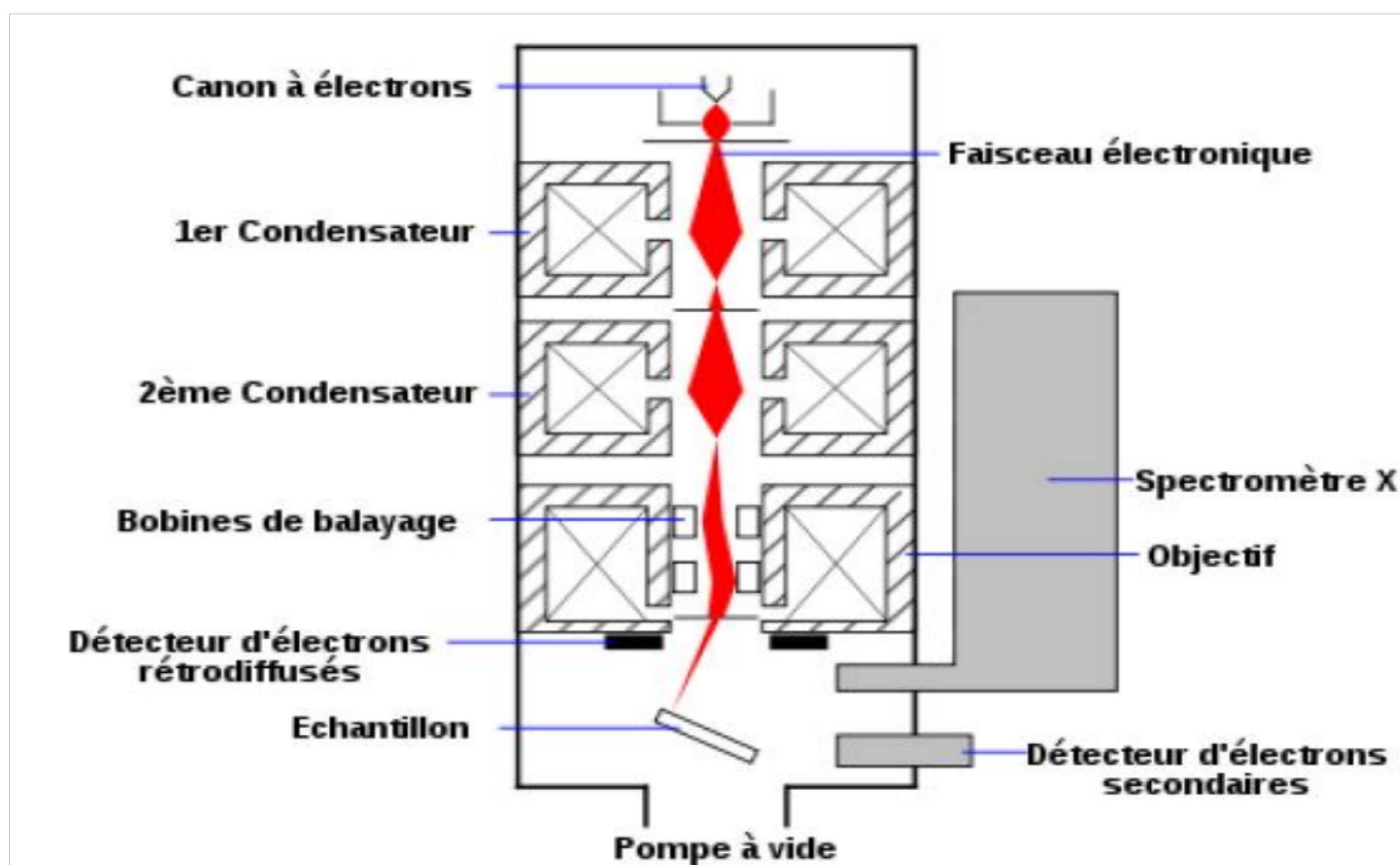


Figure III.2.4: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »
(À dispersion d'énergie).

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide [141].

III.2.2. Interprétation des résultats:

III.2.2.1. Examen par DRX :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1800, fonctionnant à (40 kV, 30 mA), en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ $\text{K}\alpha$ 1 (1.54056 Å) $\text{K}\alpha$ 2 (1.54439 Å), le rapport des intensités étant de l'ordre de 0.5.

L'identification de la phase a été effectuée à l'aide de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Les diagrammes de DRX des échantillons argileux (bentonite brute, Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC) sont représentés sur les figures [III.2.5 - III.2.10].

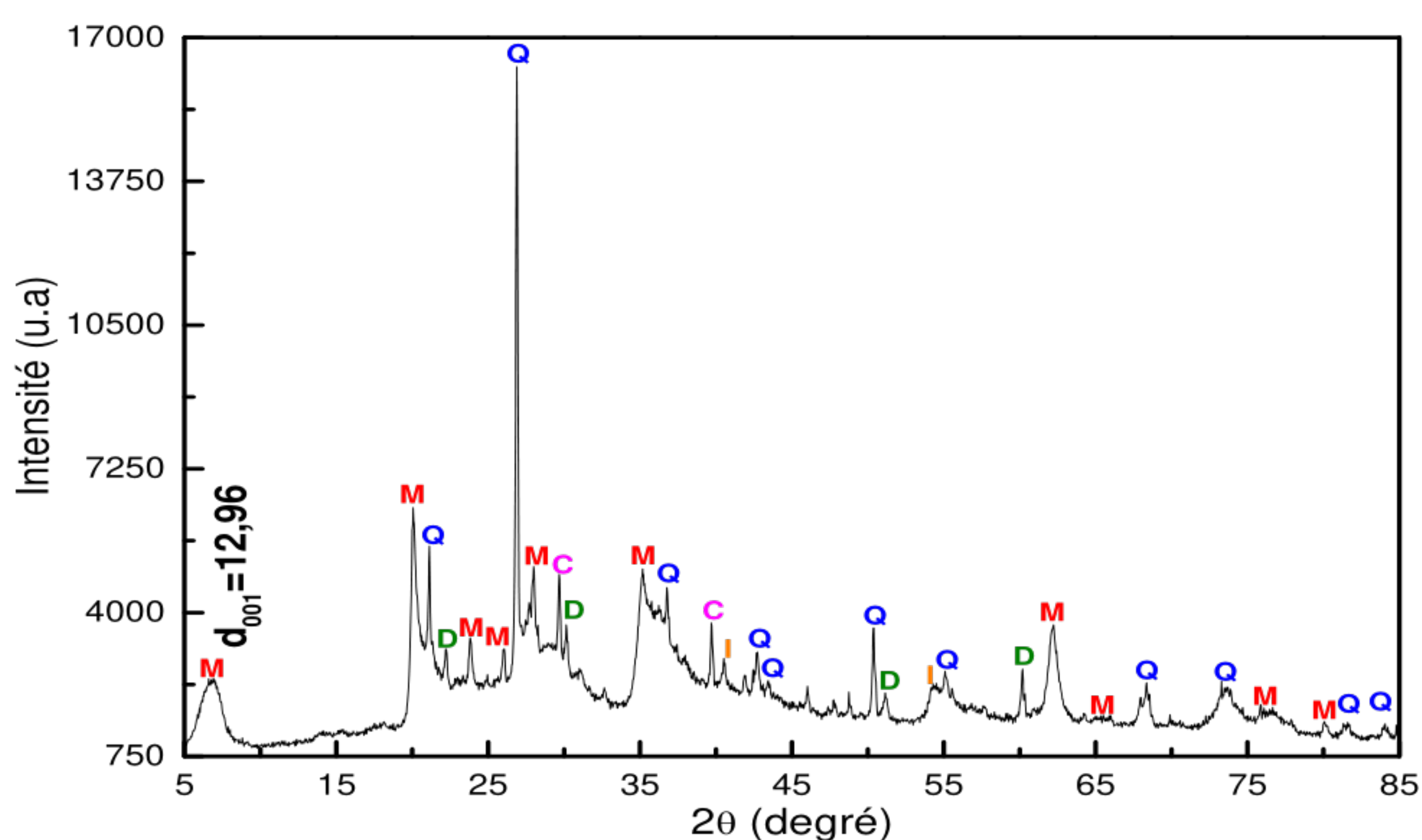


Figure III.2.5: Diffractogramme RX de la Bentonite de Magnesia brute.

(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).

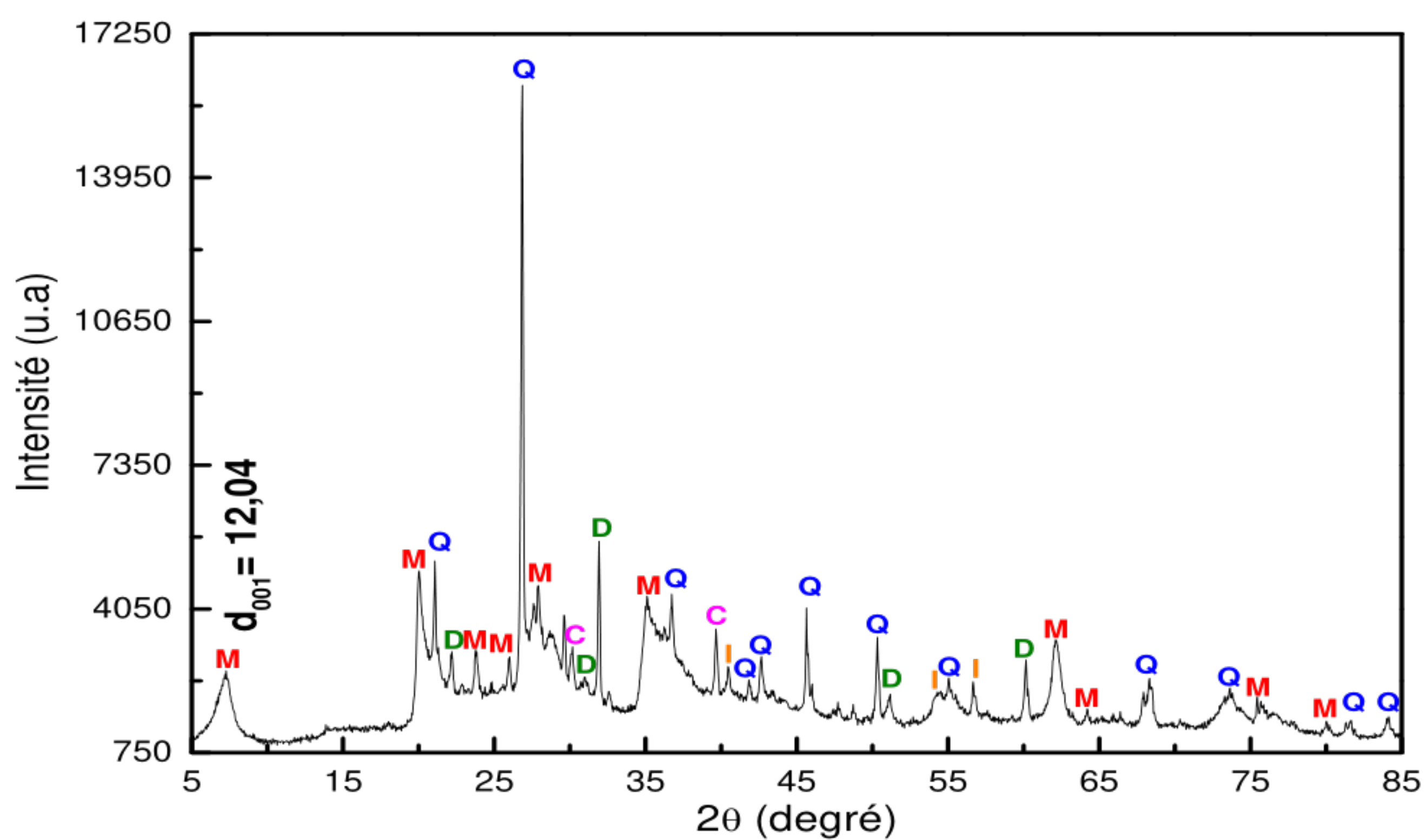


Figure III.2.6: Diffractogramme RX de la Bentonite de Maghnia purifiée.
(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).

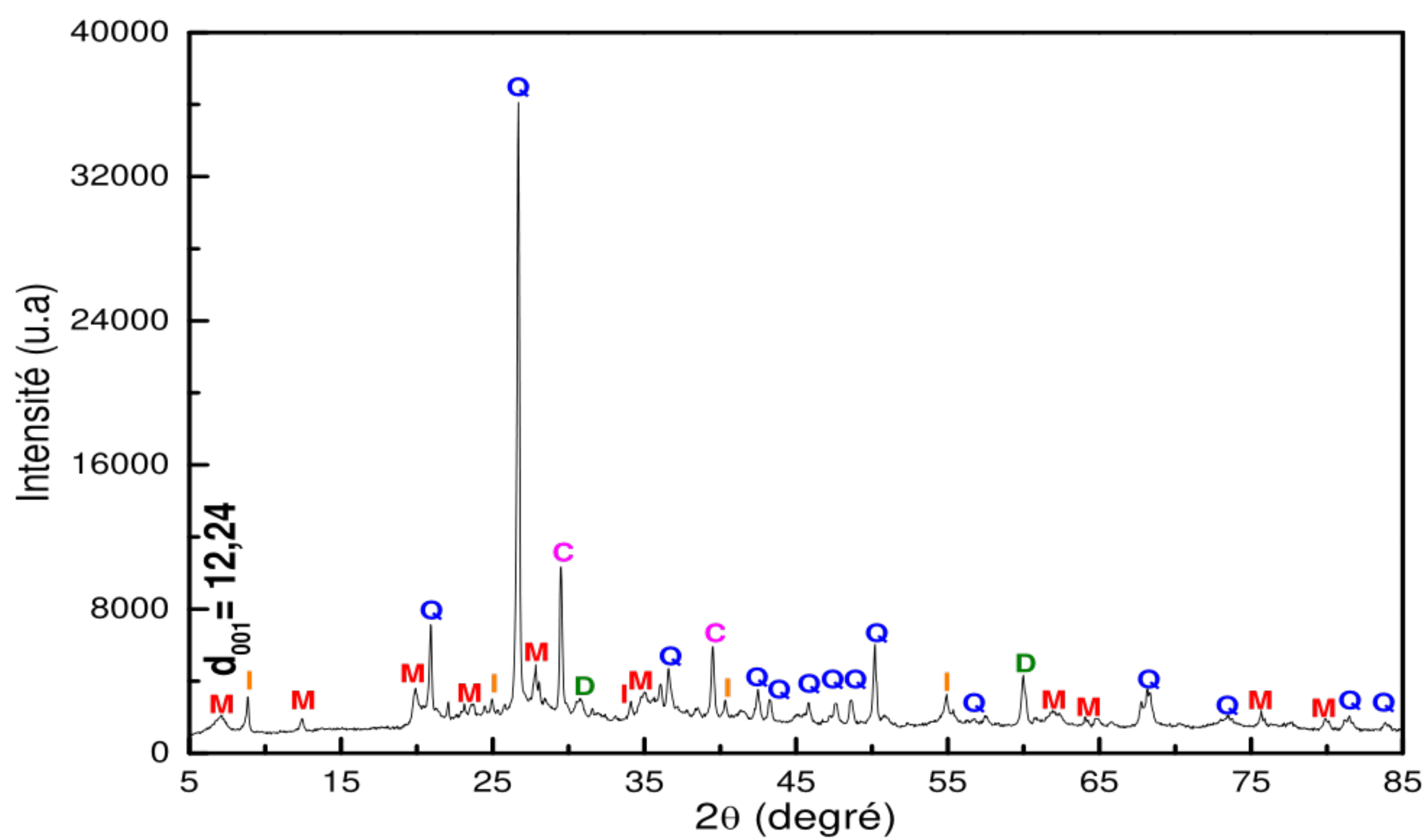


Figure III.2.7: Diffractogramme RX de la Bentonite de Mostaganem brute.
(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).

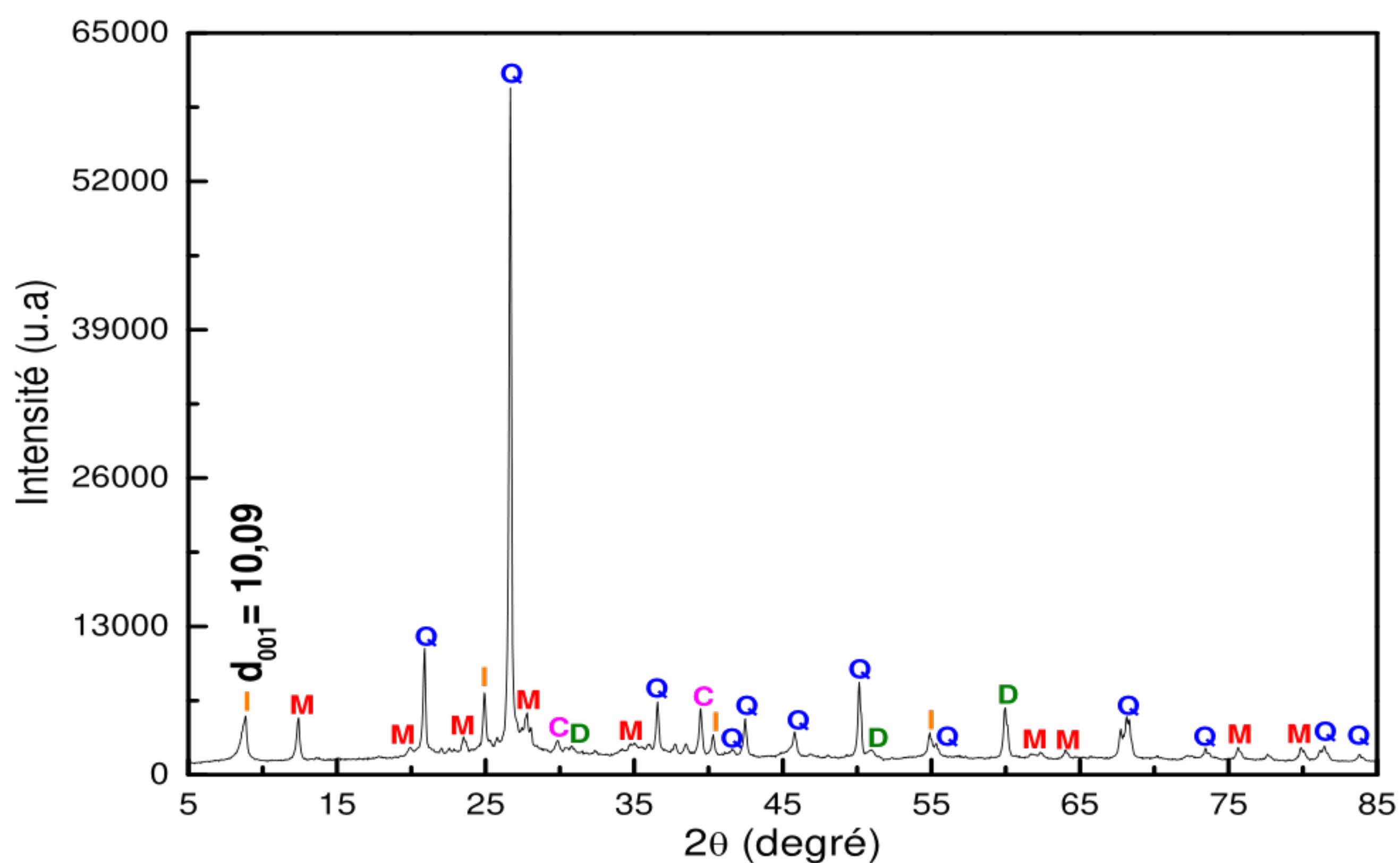


Figure III.2.8: Diffractogramme RX de la Bentonite de Mostaganem purifiée et sodée
Na-Bentonite.

(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).

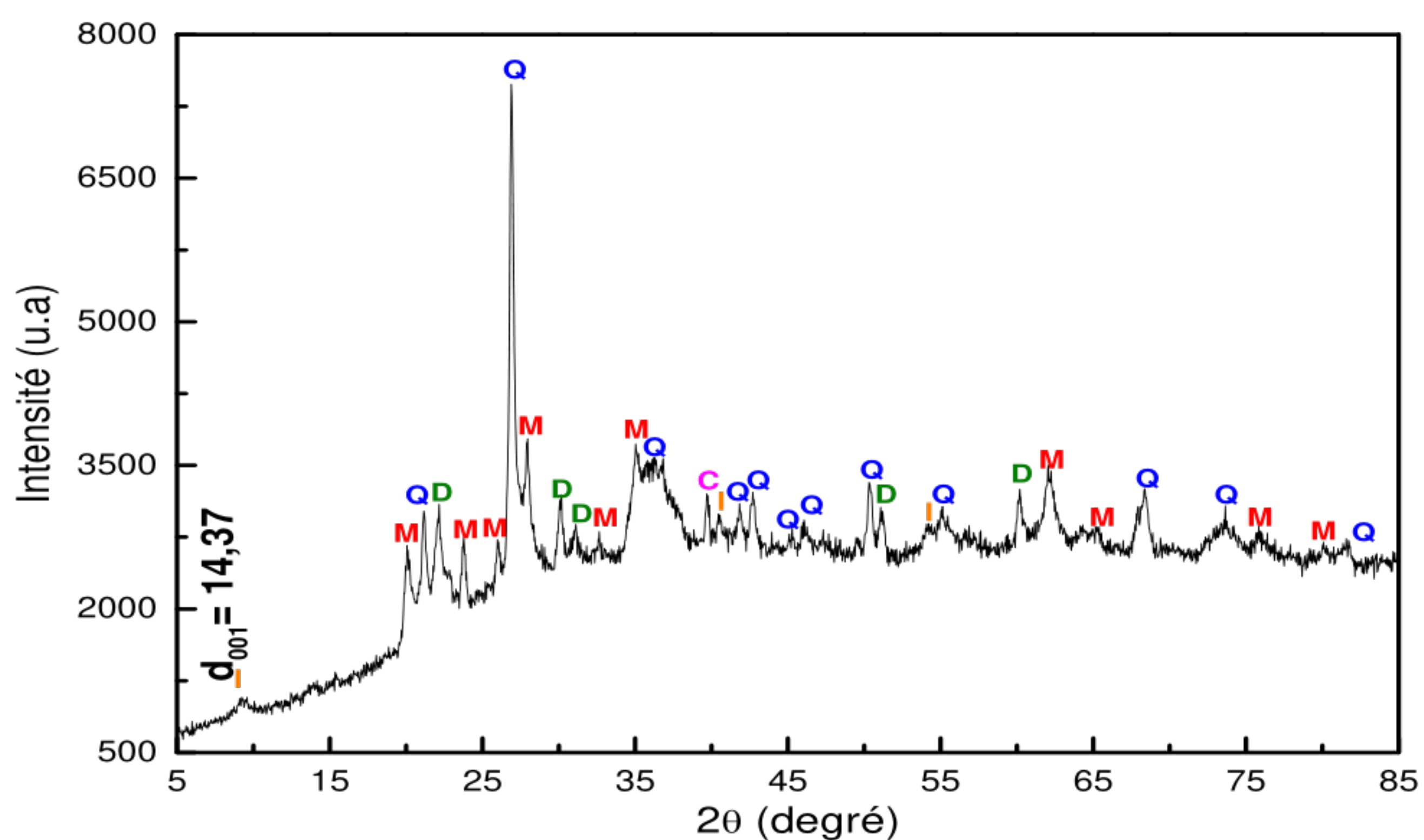


Figure III.2.9: Diffractogramme RX de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée
Fe-PILC.

(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).

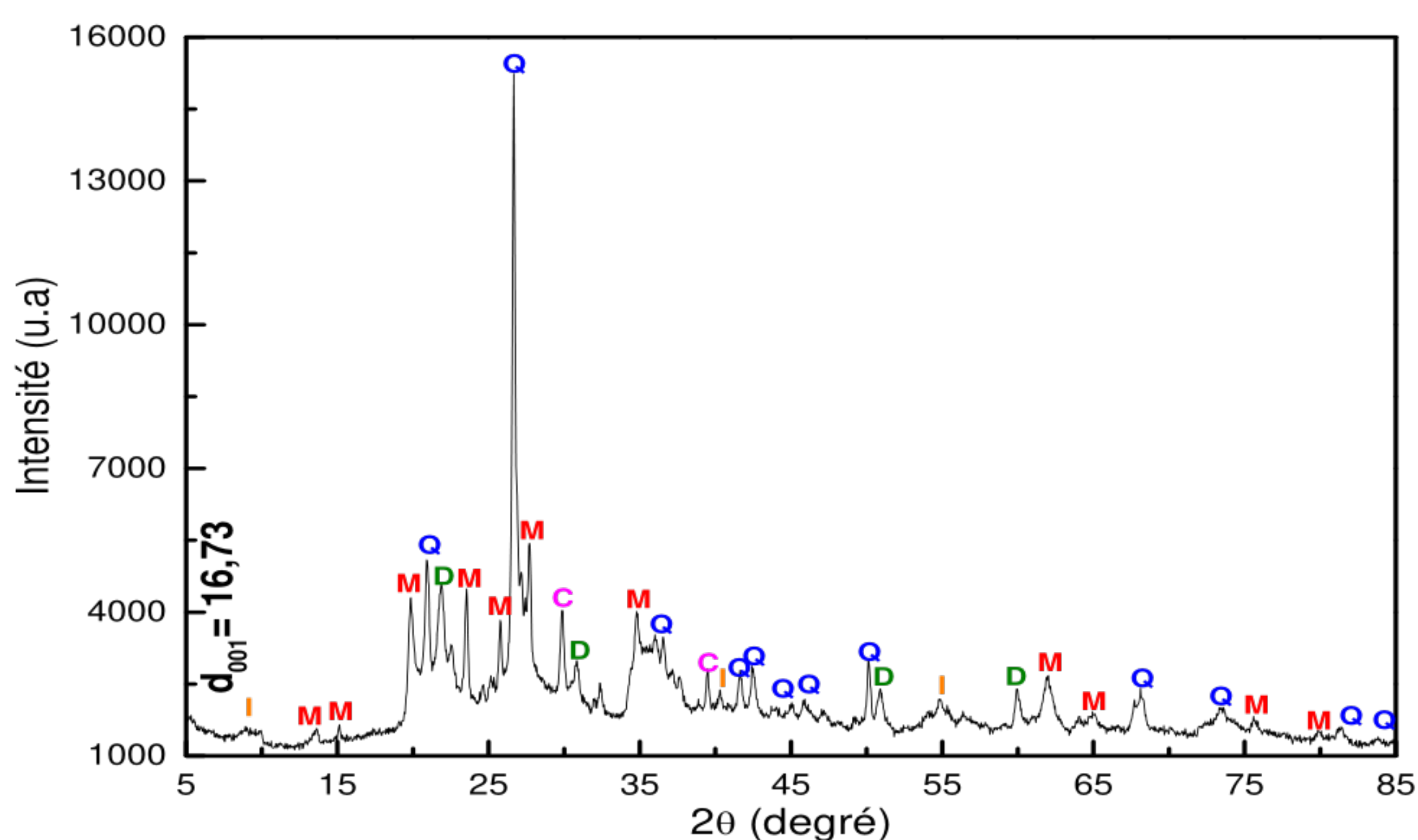


Figure III.2.10: Diffractogramme RX de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Al-PILC.

(M-Montmorillonite, Q-quartz, C-calcite, D-dolomite, I-illite).

Dans une première étape, notre intérêt va se porter sur le premier pic de diffraction qui correspond au plan [001] caractérisant la distance interfoliaire, les différentes valeurs de la distance interfoliaire d_{001} de tous les échantillons argileux sont regroupées dans le tableau III.2.1.

Tableau III.2.1 : Les distances interfoliaires d_{001} des échantillons argileux.

Matériaux	Distances interfoliaires d_{001} Å
Maghnia brute	12,96
Maghnia purifiée	12,04
Mostaganem Brute	12.24
Na-Bentonite (bentonite de Mostaganem)	10.09
Fe-PILC (bentonite de Mostaganem)	14.37
Al-PILC (bentonite de Mostaganem)	16.73

Nous remarquons que

- la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 12.96 Å pour la bentonite de maghnia brute à 12.04 Å pour la bentonite de maghnia purifiée ; et de 12.24 Å dans la bentonite de Mostaganem brute à 10.09 Å dans Na-Bentonite (bentonite de Mostaganem purifiée et sodée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+} , remplacés par Na^{+} de rayon atomique plus petit.
- L'augmentation de l'espace interfoliaire avec l'accroissement de la distance réticulaire d_{001} , elle passe de 10.09 Å pour Na-Bentonite à 14.37 Å pour Fe-PILC (bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée par Fe) et à 16.73 Å pour Al-PILC (bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée par Al); cette augmentation fait preuve qu'il ya une bonne intercalation des polycations métalliques dans l'espace interfoliaire de la bentonite purifiée.

La géométrie et le volume de la molécule influent directement sur la distance des feuillets intercalés de la bentonite. Plus le diamètre moléculaire est grand, plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde.

Dans une seconde étape l'interprétation qualitative et quantitative des diffractogrammes DRX de bentonite présenté sur les figures permet d'identifier la composition minéralogique de ces échantillons qui révèle la présence des minéraux argileux (Montmorillonite, illite) et les phases cristallines (Quartz, calcite, dolomite) [145].

Tableau III.2.2: Angles de diffraction 2θ des phases de la bentonite [100, 153].

Phases	2θ (degré)
Montmorillonite	12.37- 19.78 – 34.96
Illite	34.96- 36.51- 54.79
Quartz	20.86– 26.59 – 36.51 – 45.83 – 50.13 – 59.93
Calcite	28.15 – 29.46 – 36.15 – 39.50
Dolomite	30.78 – 41.41 – 59.93

III.2.2.2. Examen par IR :

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisée sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque Agilent Technologies Cary 630 FTIR piloté par un

microordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Les figures [III.2.11- III.2.14] présentent les spectres infrarouges des échantillons argileux (Bentonite brute, Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC).

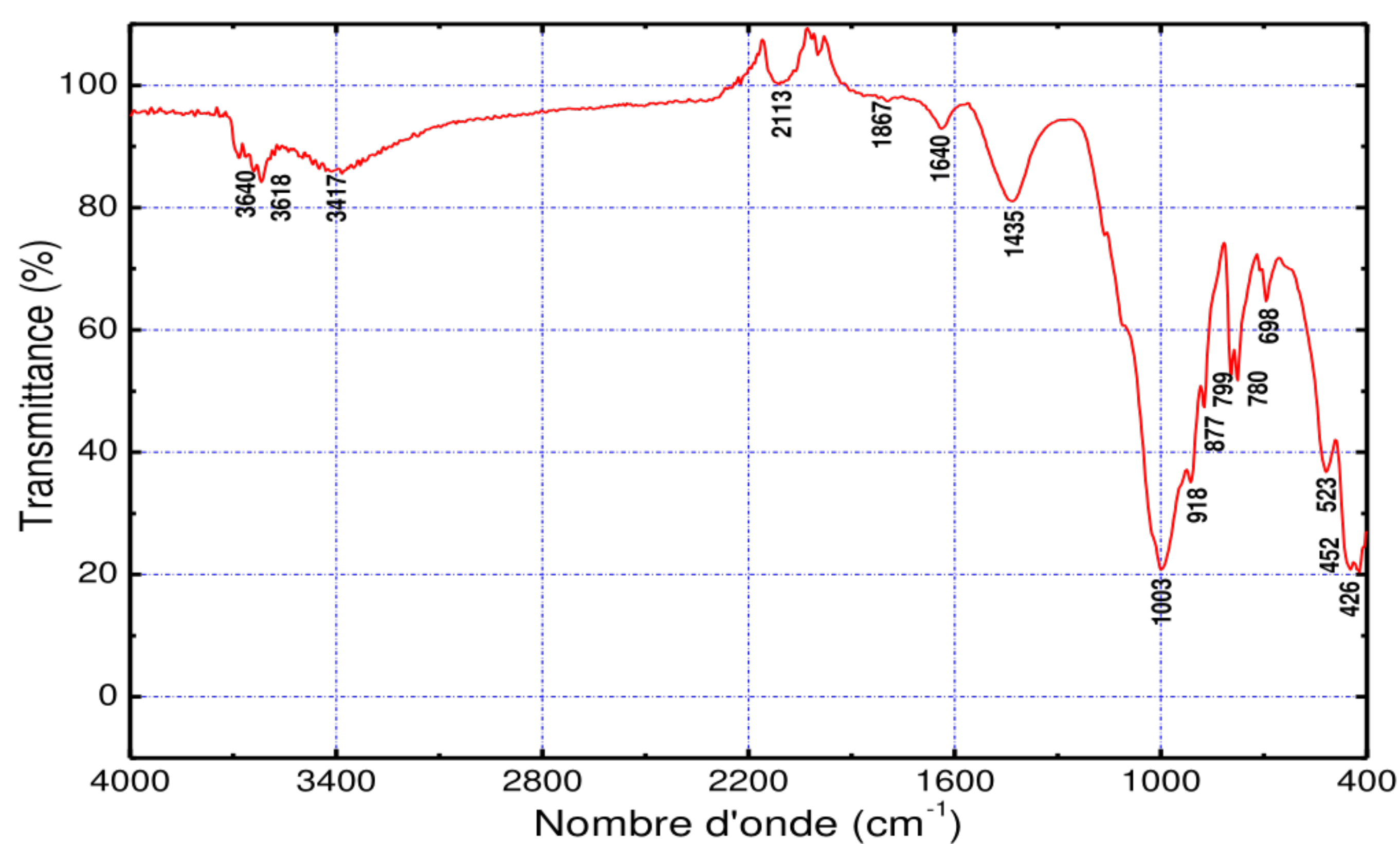


Figure III.2.11 : Spectre IR de la bentonite brute de Mostaganem.

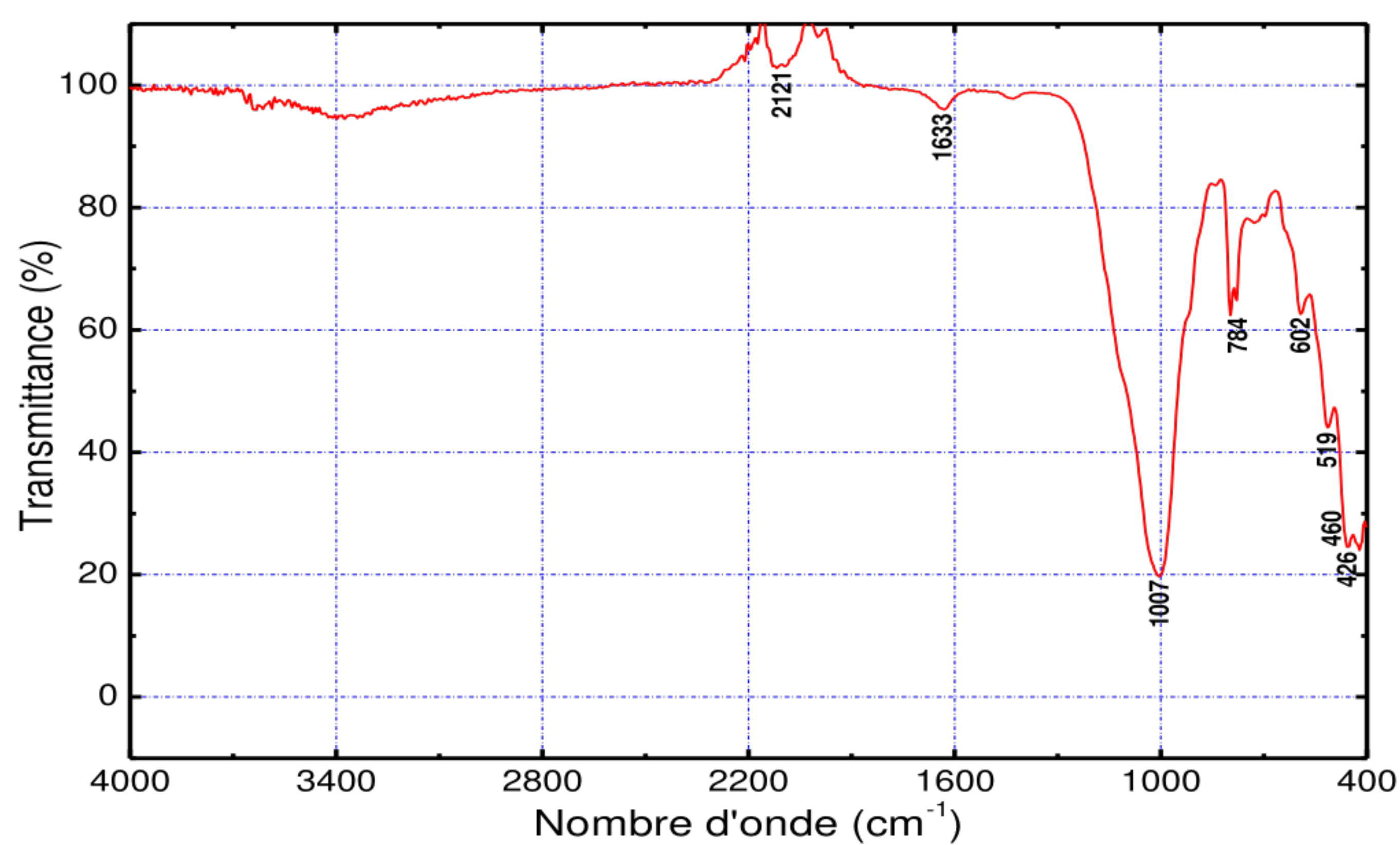


Figure III.2.12 : Spectre IR de la bentonite de Mostaganem purifiée et sodée Na-Bentonite.

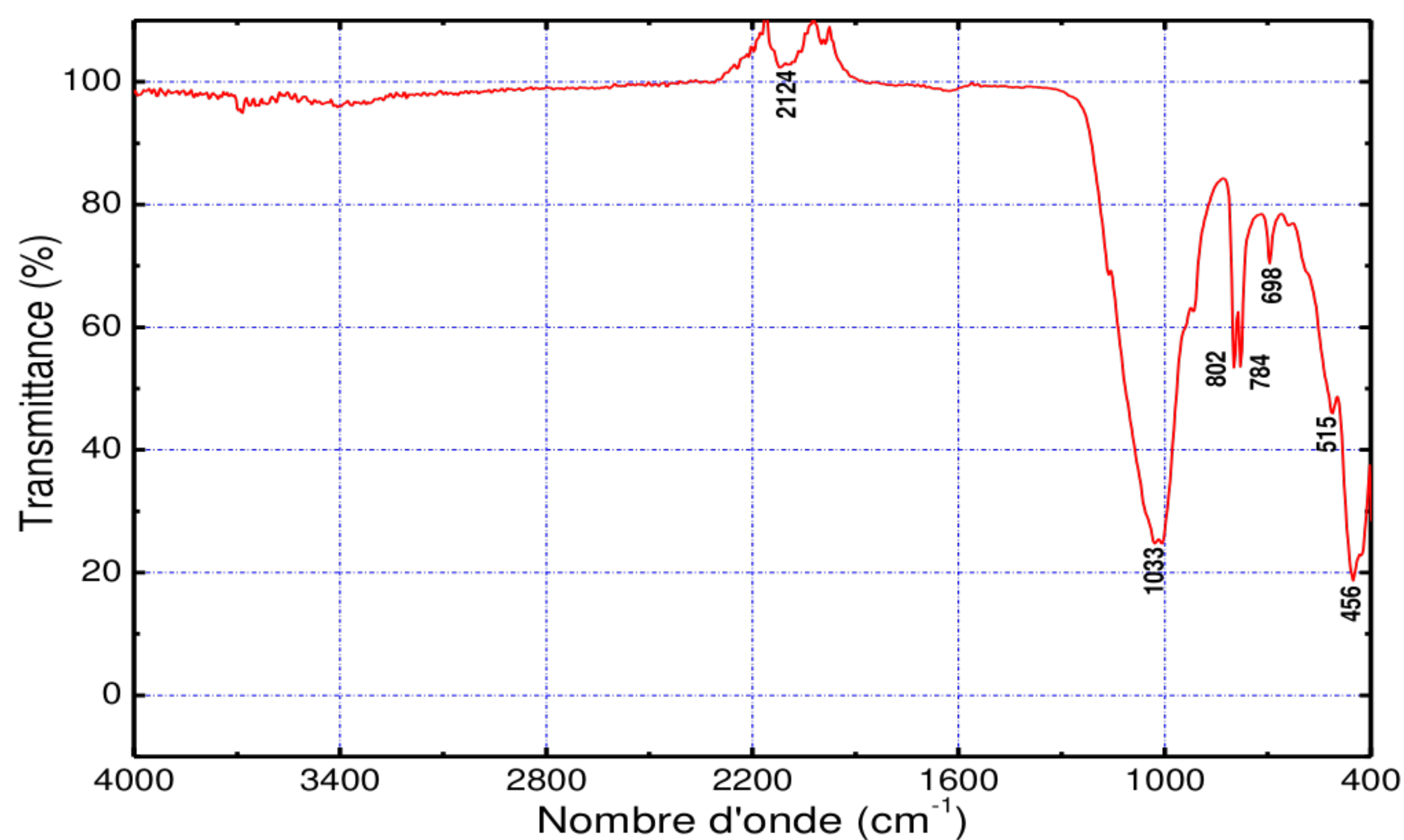


Figure III.2.13 : Spectre IR de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC.

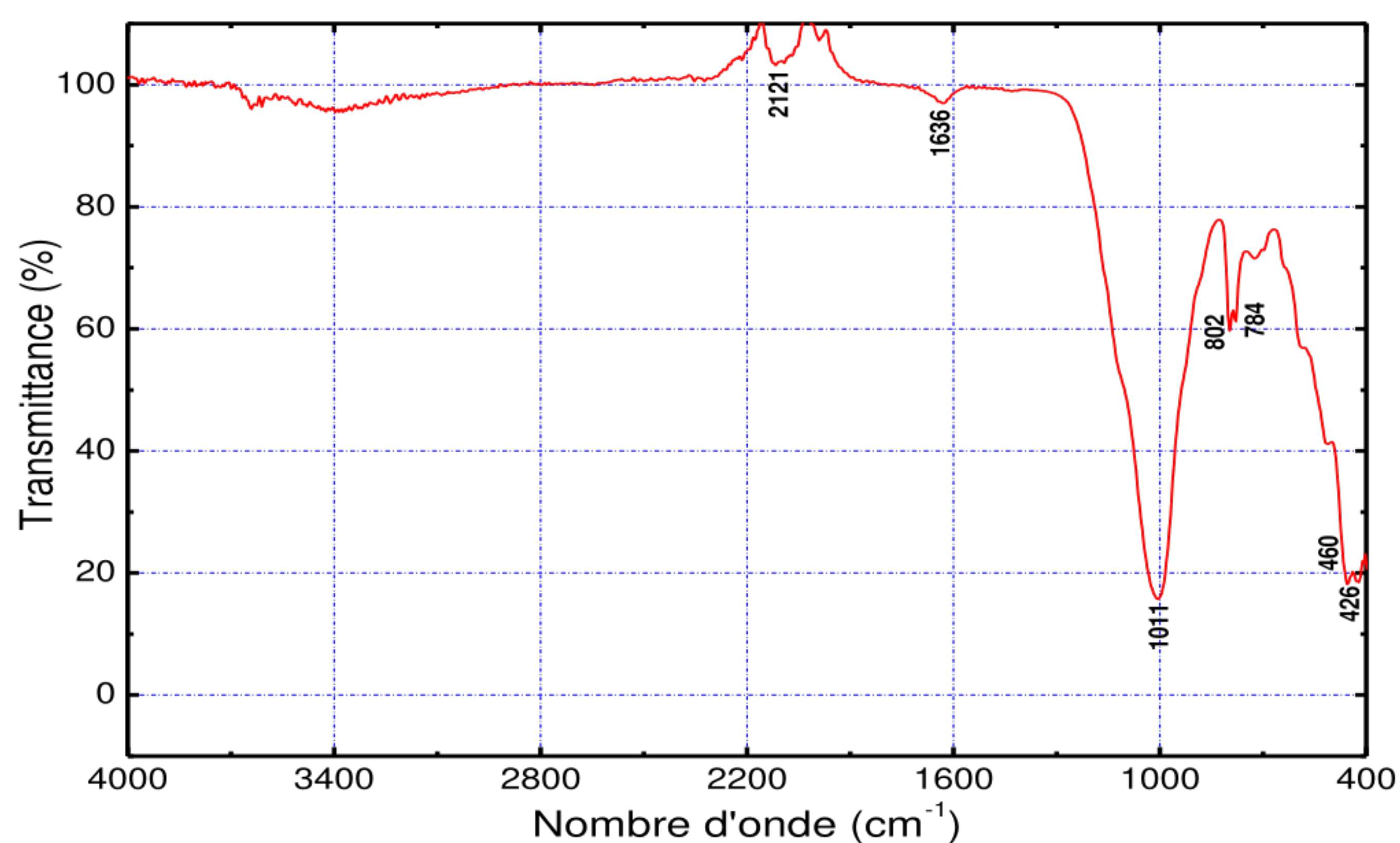


Figure III.2.14 : Spectre IR de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Al-PILC.

- Les bandes caractéristiques des adsorbants argileux sont :

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

- **Liaisons O–H**

La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La bande située dans l'intervalle 3200 - 3800 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620 - 3640 cm^{-1} , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3620). Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3618 et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des bentonites analysées.

- **Liaisons Si–O**

Le spectre enregistré de la bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900 - 1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 1000 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O

- **Liaisons Si–O–MVI**

La notation MVI désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400 - 550 cm^{-1} .

- **Liaisons MVI–OH (MVI = Al, Mg, et Fe)**

Dans les montmorillonites, les vibrations AlVI–OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de 815 - 915 cm^{-1} , c'est le cas de l'échantillon analysé de la bentonite brute qui présente un pic à 877 et 918 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1033, 918, 799 et 698 cm^{-1} . Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz [141].

Pour le feldspath, une bande est située vers 3400 cm^{-1}

D'autres bandes de faible intensité à 877 , 784 , 1435 cm^{-1} caractéristiques des fréquences de vibration des ions carbonates CO_3^{2-} .

Une bande à 456 cm^{-1} qui correspond à des vibrations caractéristiques des liaisons Mg-O et Al-O.

802 cm^{-1} du à la déformation (Mg ou Fe) AlO-H ou OH est partagé entre les atomes de Fe ou Mg et Al en position octaédrique [154].

III.2.2.3. Examen par BET :

La surface spécifique BET (S_{BET}) des solides a été mesurée à partir de la physisorption d'azote à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ en utilisant un Micrometrics Tristar II-3020. L'échantillon a été préalablement dégazé sous vide pendant une nuit à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le volume de N_2 adsorbé a été normalisé à la température et à la pression standard.

- **Mesure de la surface spécifique:**

La figure (II.2.15) présente le tracé graphique de l'équation de BET ou nous avons remplacée

$$\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}(1 - P/P_0)} \text{ par } \frac{1}{Q(P_0/P - 1)} \text{ avec } Q = V_{\text{ads}}$$

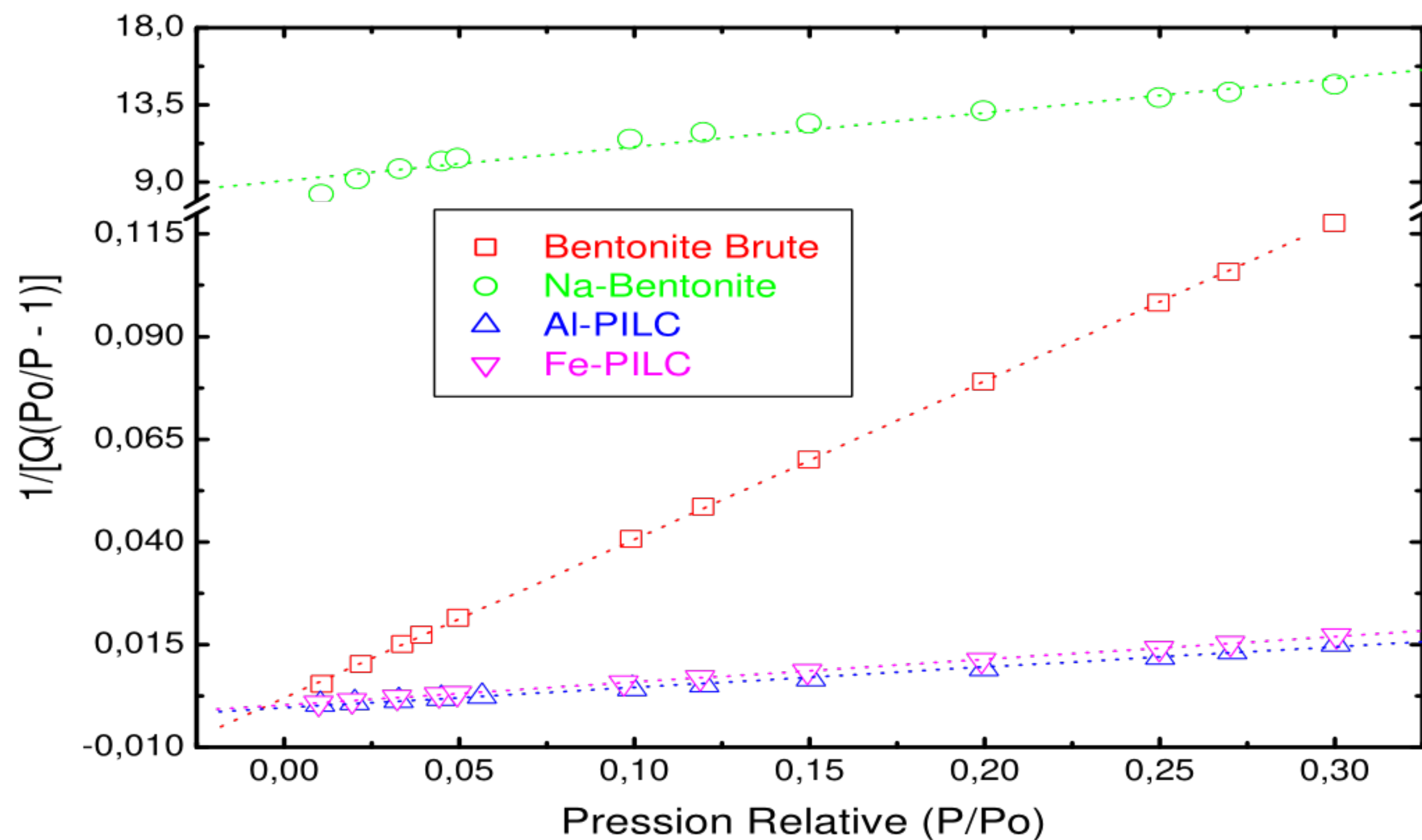


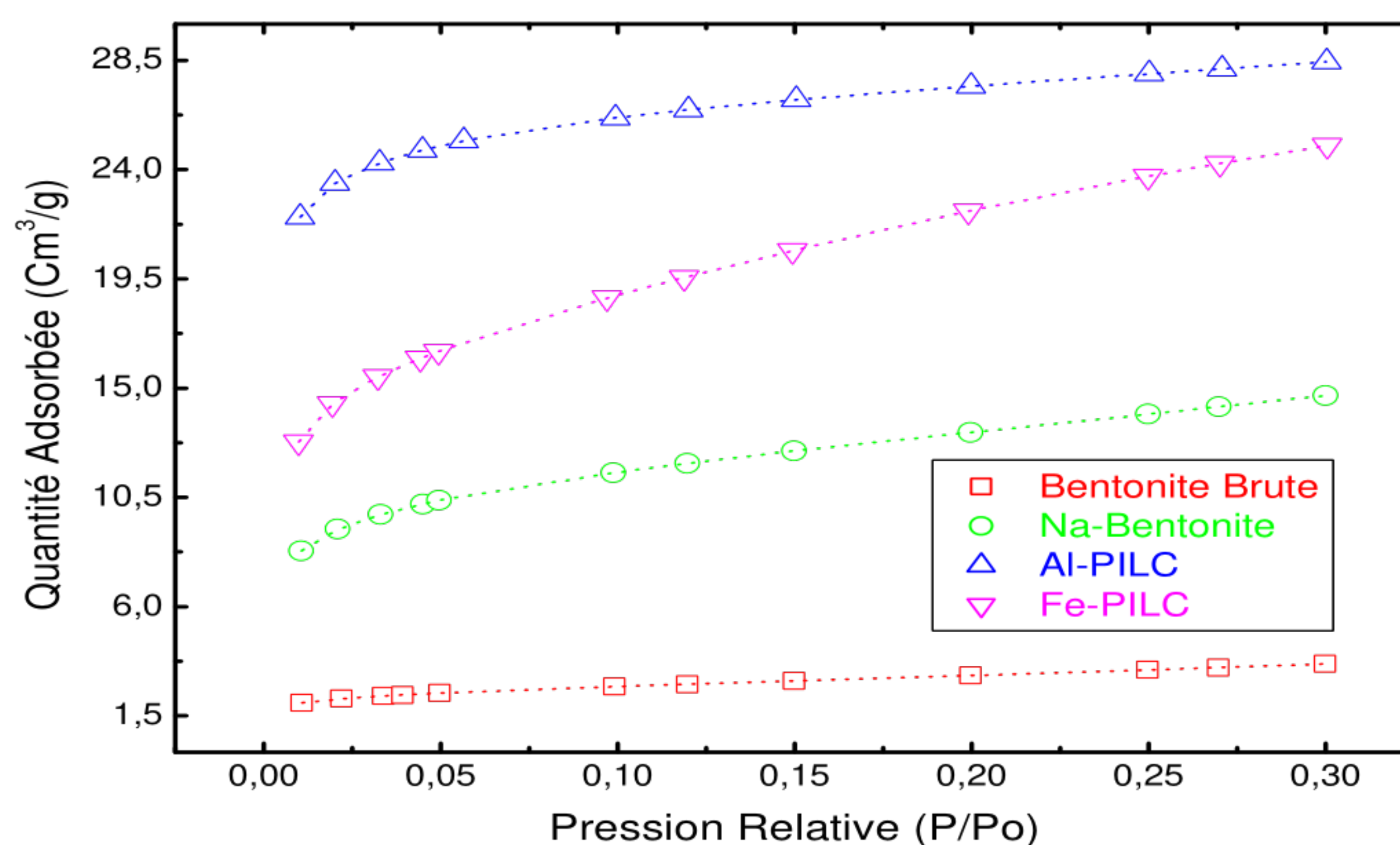
Figure III.2.15 : Transformée linéaire BET.

Tableau III.2.3: Valeurs de la surface spécifique de la bentonite de Mostaganem brute et modifiée.

Bentonite	Surface spécifique (m ² / g)
Bentonite de Mostaganem brute	11.22
Na-Bentonite	45.63
Fe-PILC	78.19
Al-PILC	88.53

D'après ces résultats, nous remarquons que la surface spécifique de l'argile augmente après la sodification elle passe de 11.22 m²/g pour la bentonite brute à 45.63 m²/g cette augmentation fait preuve qu'il ya une bonne purification, elle est provoquée par l'échange cationique et l'élimination des impuretés, et une bonne intercalation aussi puisque la surface spécifique passe de 45.63 m²/g pour Na-Bentonite à 78.19 m² /g pour Fe-PILC et à 88.53 m²/g pour Al-PILC.

• **Adsorption-désorption d'azote :**

**Figure III.2.16:** Isothermes d'adsorption d'azote par la bentonite.

La porosité des différents adsorbants a été caractérisée par adsorption d'azote à la température 77 K, on observe une adsorption importante d'azote à faible pression relative ($P/P_0 < 0,05$) pour la bentonite purifiée et sodée (Na-Bentonite) et la bentonite intercalée (Fe-PILC et Al-

PILC), cette quantité adsorbée augmente proportionnellement avec l'augmentation de P/P_0 caractéristique du remplissage de l'espace entre les feuillets de la bentonite.

III.2.2.4. Examen par microscopie électronique à balayage (MEB) :

Afin de mieux décrire la microstructure des matériaux avant l'adsorption, nous avons procédé à leur analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'analyse a été faite sur un appareil Hitachi S-3400N fonctionnant à 7 kV avec des valeurs de grossissement comprises entre 5000 et 15000. Le balayage microscopique effectué sur les bentonites intercalées par le fer et l'aluminium est présenté sur la figure III.2.17.

L'image de MEB de l'échantillon Fe-PILC met en évidence des particules de taille très variables de diamètre inférieur à $1\ \mu\text{m}$, et le plus souvent rassemblées en agrégats.

Le cliché MEB de l'Al-PILC illustrée dans la figure révèle une surface extérieure se présentant sous forme d'agglomérats non-réguliers et de structure hétérogène [155].

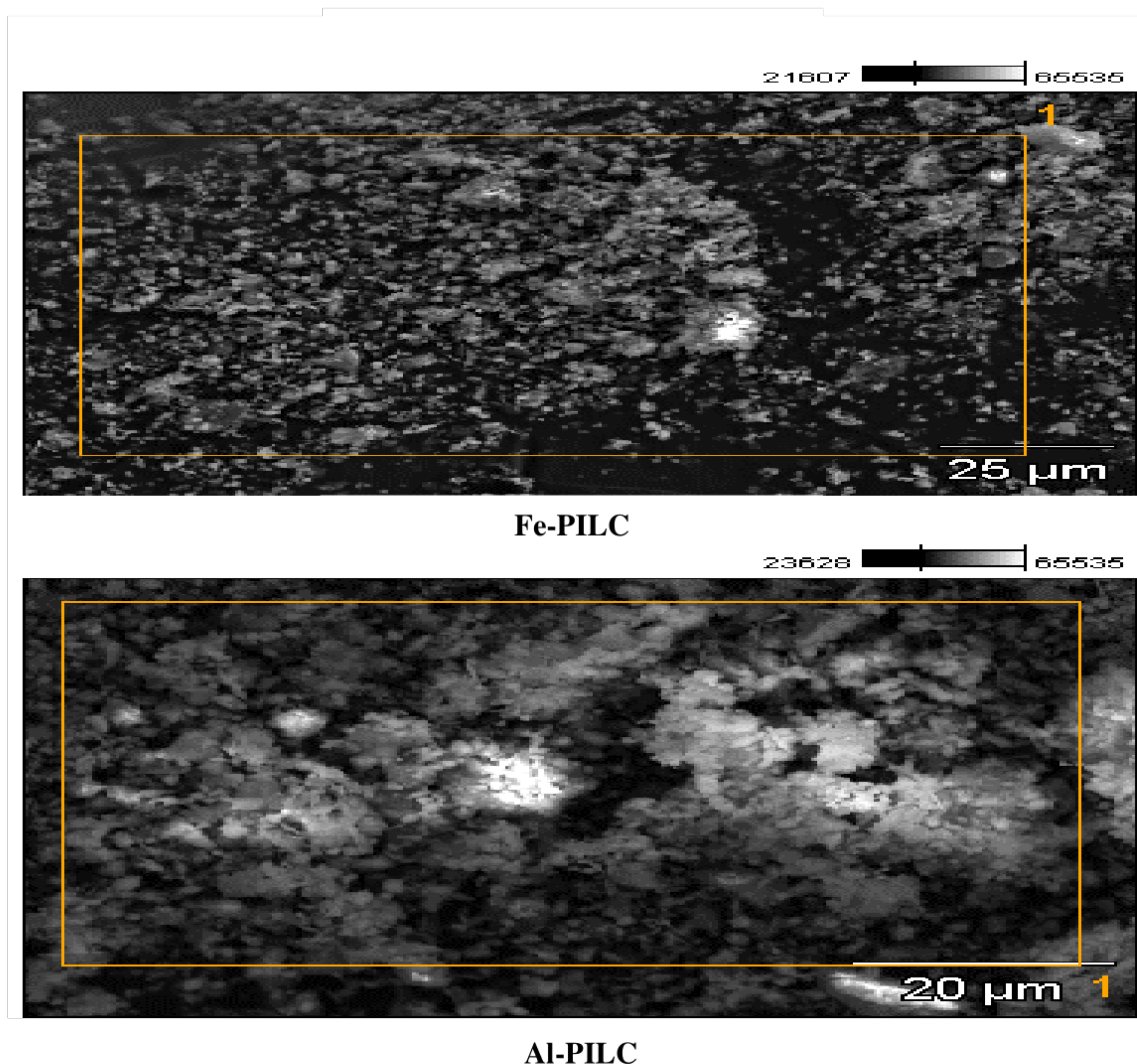


Figure III.2.17 : MEB de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC et Al-PILC.

III.2.2.5. La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie :

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié [116].

L'analyse EDS a été effectuée sur un appareil Hitachi S-3400N fonctionnant à 7 kV avec des valeurs d'agrandissement dans la gamme $5 \cdot 10^3$ à $15 \cdot 10^3$. Cet instrument est équipé d'un microanalyseur à rayons X à dispersion d'énergie, EDAX 9100. Les échantillons ont été revêtus par pulvérisation cathodique de carbone.

Les résultats de cette analyse sont regroupés dans les 2 tableaux (III.2.4 et III.2.5).

Tableau III.2.4: Analyse chimique de Fe-PILC.

	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Ti-K	Fe-K
Fe-PILC	1.06	2.21	15.25	69.89	3.00	0.29	0.45	7.85
%								

K : longueur d'onde de l'anticathode.

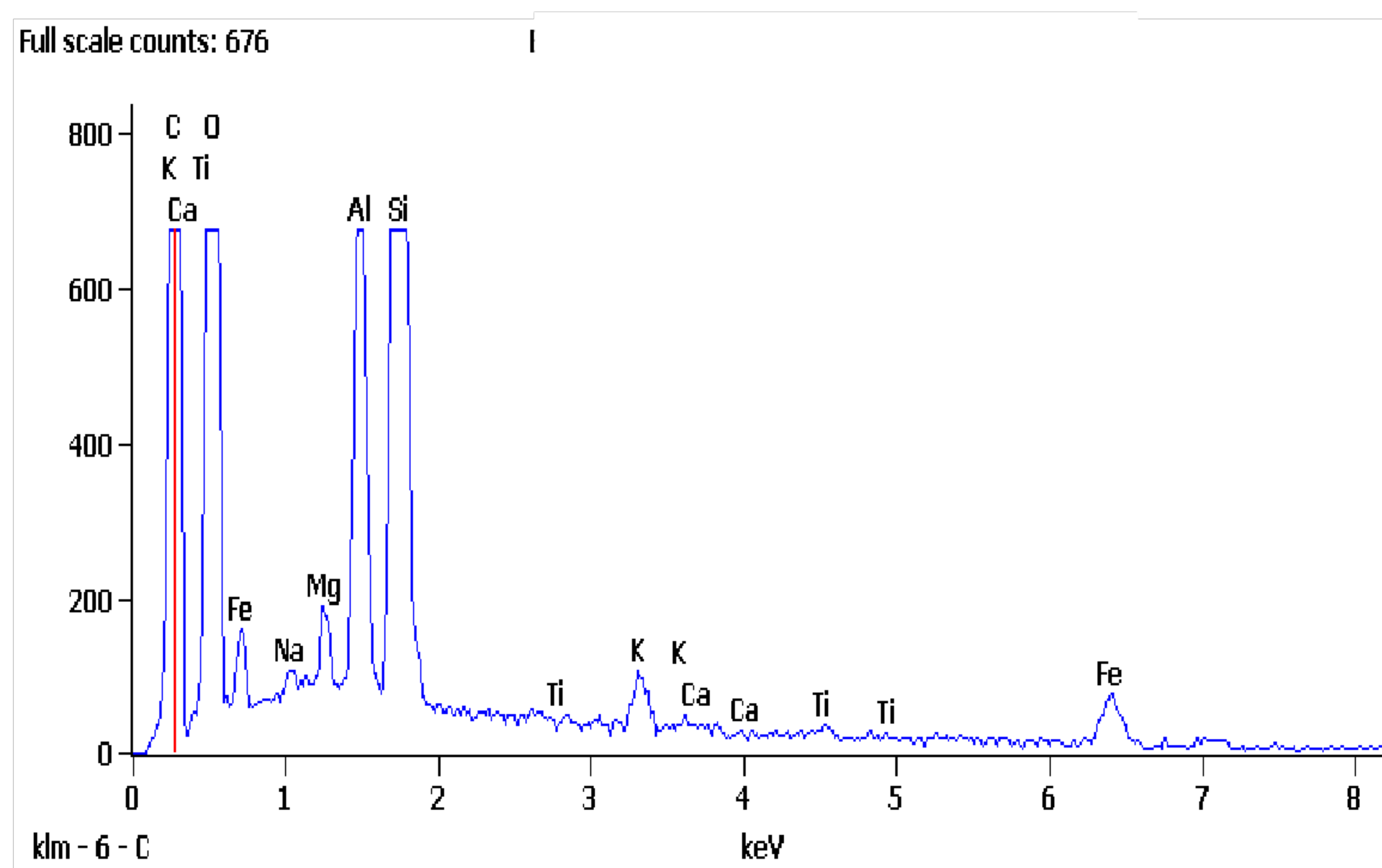


Figure III.2.18: Spectre d'EDS de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Fe-PILC.

Tableau III.2.5: Analyse chimique d'Al-PILC.

Al-PILC	Na-K	Mg-K	Al-K	Si-K	K-K	Ca-K	Ti-K	Fe-K
%	1.30	2.13	18.55	70.54	3.38	0.42	0.61	3.07

K : longueur d'onde de l'anti cathode.

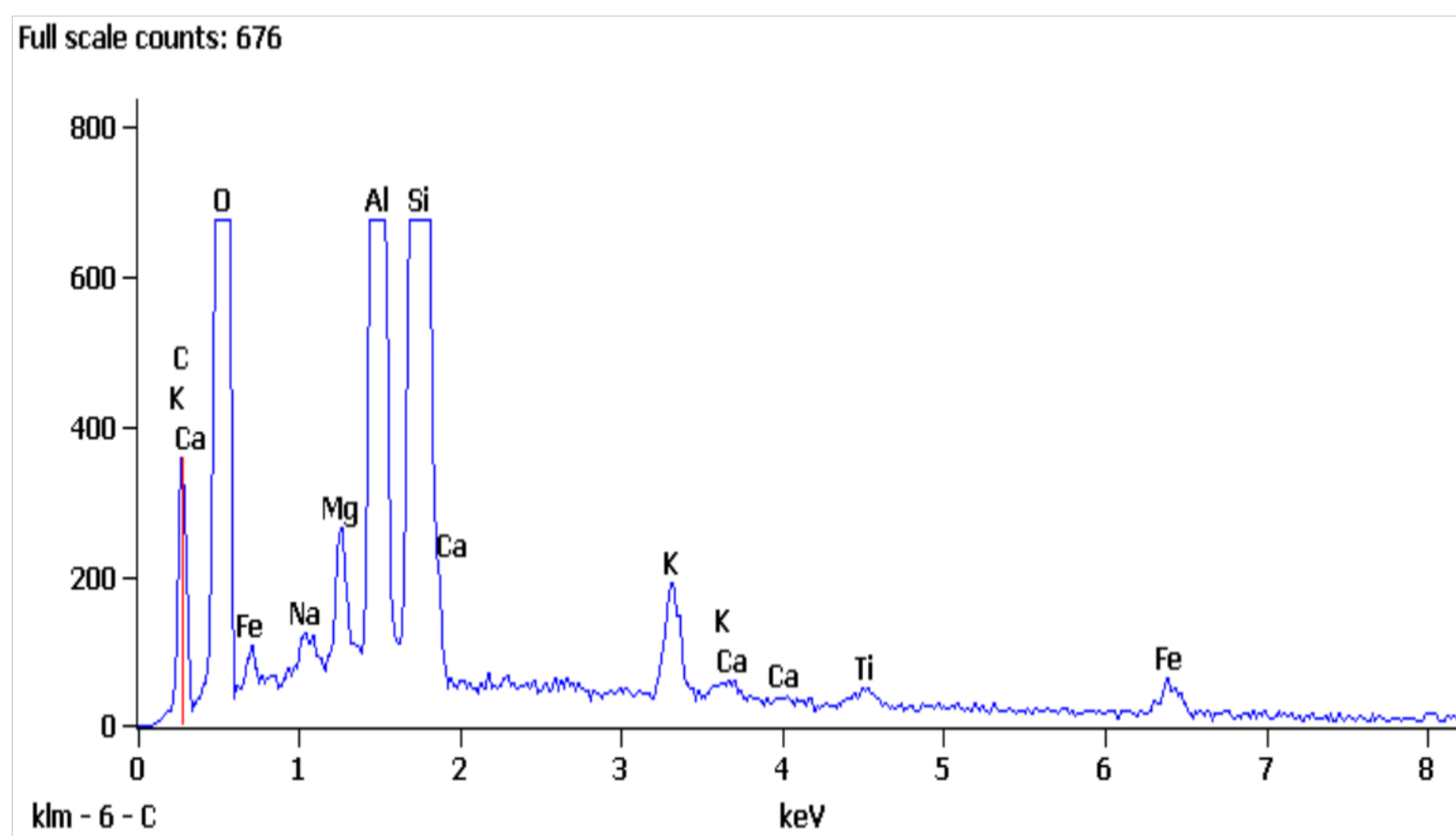


Figure III.2.19: Spectre d'EDS de la bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée Al-PILC.

La composition élémentaire des matériaux intercalés illustrés par les deux spectres des figures (III.2.18 et III.2.19) montre la présence de différents éléments tels que silicium, aluminium, fer, potassium, magnésium, sodium, titane, et calcium, en quantités différentes. Les pourcentages atomiques de ces éléments sont regroupés dans les deux tableaux III.2.4 et III.2.5.

L'analyse semi-quantitative par EDX, a noté une forte présence de silicium pour les deux types de bentonite due à la présence majoritaire du Quartz [139].

Le tableau III.2.4 et le tableau III.2.5 montrent en outre que la valeur de l'abondance de Al (18.55 %) de la bentonite Al-PILC est supérieure à celle de la bentonite Fe-PILC (15.25 %), or que la valeur de l'abondance de Fe est plus élevée pour la bentonite Fe-PILC (7.85 %) que pour la bentonite Al-PILC (3.07 %), ceci est dû à la bonne intercalation.

CHAPITRE IV

Introduction :

Ce chapitre portera sur l'étude de l'élimination de colorants industriels Vert de méthyle, Dianix navy et Dianix rubine par adsorption sur des matériaux argileux sodées et des matériaux argileux échangée par deux cations Fe et Al, et d'étudier l'influence des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH, concentration du colorant et masse d'argile) sur la cinétique d'adsorption.

IV.1. Elimination de colorants industriels par la bentonite calcique de Mostaganem :

IV.1.1. Vert de méthyle :

IV.1.1.1. La loi de Lambert Beer :

L'UV-visible est largement exploité en analyse quantitative, depuis fort longtemps dans le domaine du visible. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution. L'origine de cette loi remonte aux travaux du mathématicien français Lambert qui avait, au 18^{ème} siècle, défini les bases de la photométrie. Par la suite Beer, physicien allemand du 19^{ème} siècle, a posé une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante [156].

Il en est résulté la loi de Beer et Lambert présentée ici sous la forme actuelle :

$$A = (D.O) = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq IV.1.1.1}$$

Avec :

A: absorbance

D.O: densité optique

I_0 : intensité lumineuse incidente

I : intensité lumineuse transmise

ϵ : coefficient d'extinction molaire caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

L : épaisseur traversée en cm

C : concentration en $mol \cdot L^{-1}$

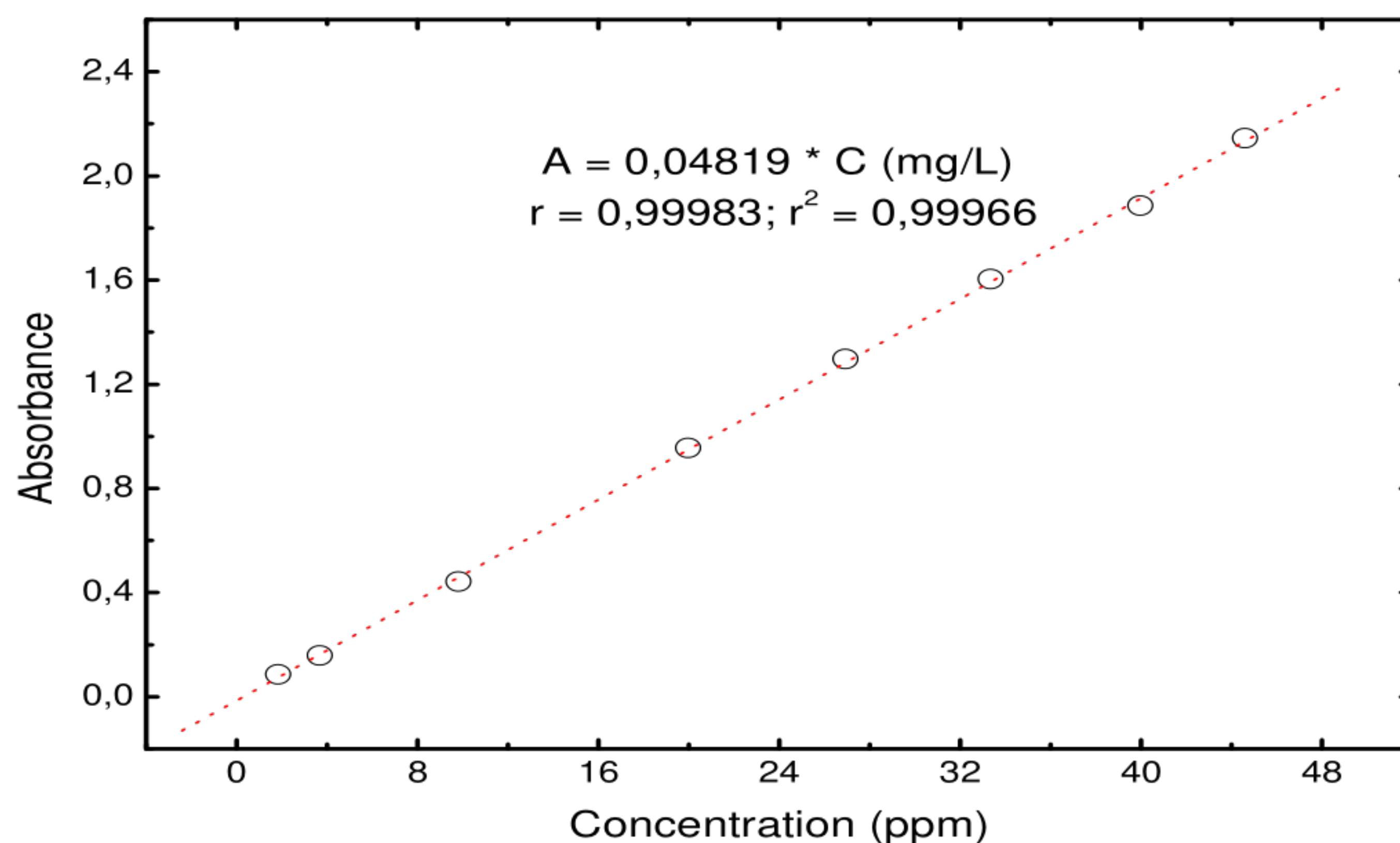


Figure IV.1.1.1: Courbe d'étalonnage de vert de méthyle.

IV.1.1.2. Cinétique d'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite de mostaganem :

Les quantités adsorbées q (mg/g) de vert de méthyle sur l'argile sont calculées par la méthode suivante :

$$C_{ads} = C_i - C_{eq} \quad \text{Eq IV.1.1.2}$$

$$C_{eq} = \frac{A}{0.04819} \quad \text{Eq IV.1.1.3}$$

0,04819 étant la pente obtenue à partir de la courbe d'étalonnage

$$q_{ads} = \frac{C_{ads} V}{m_{argile}} \quad \text{Eq IV.1.1.4}$$

Avec $V = 100$ ml.

Les cinétiques d'adsorption de vert de méthyle sur les adsorbants traités (Na-Bentonite : bentonite de Mostaganem purifiée et sodée, Fe-PILC : bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée par Fe et Al-PILC : bentonite de Mostaganem purifiée et intercalée par Al) ont été réalisées à pH neutre pour une concentration initiale de 20 ppm et de 40 ppm, avec des masses de bentonite variée entre 0.01 et 0.04 g.

- [Vert de méthyle]=20 ppm

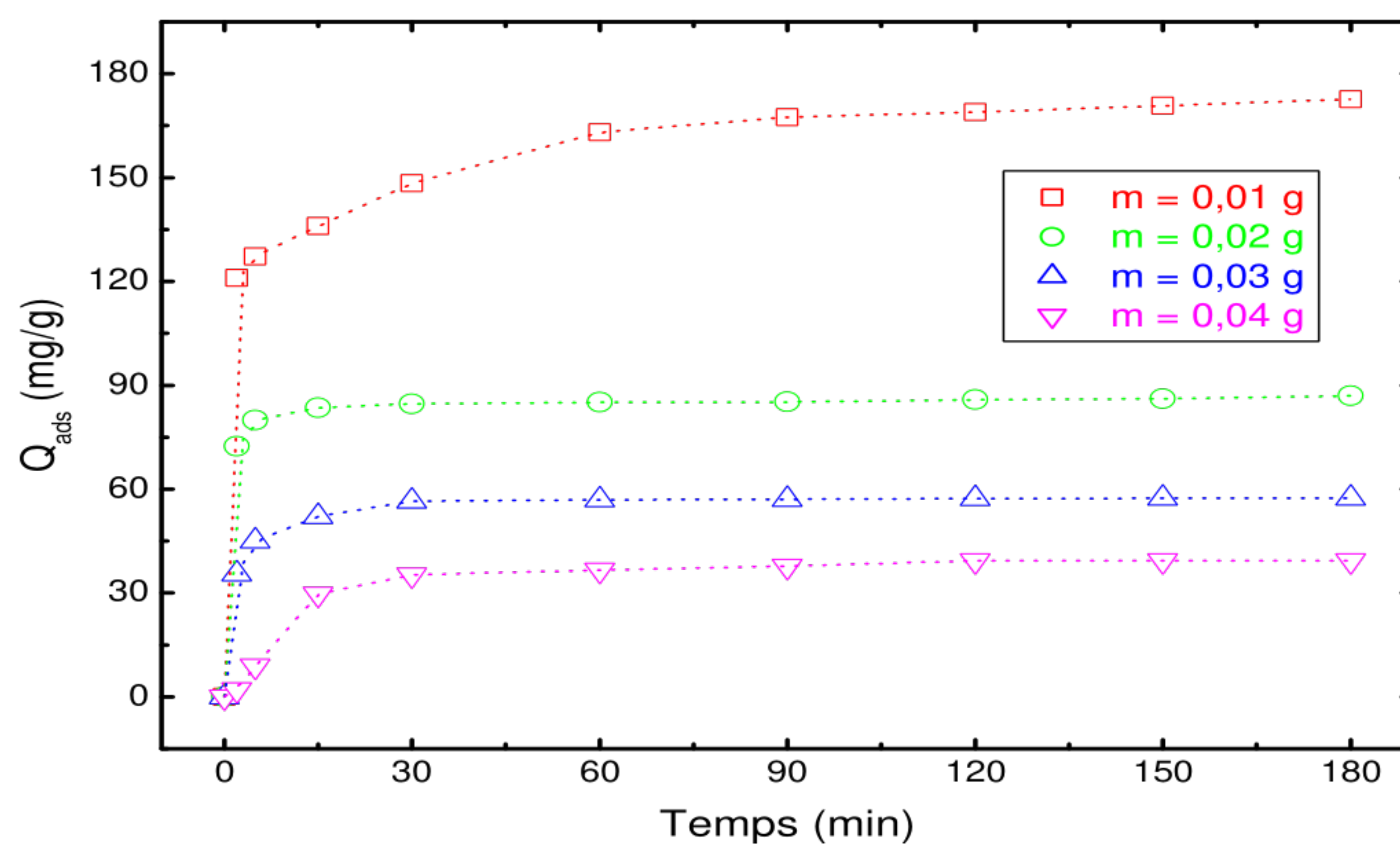


Figure IV.1.1.2: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ g).

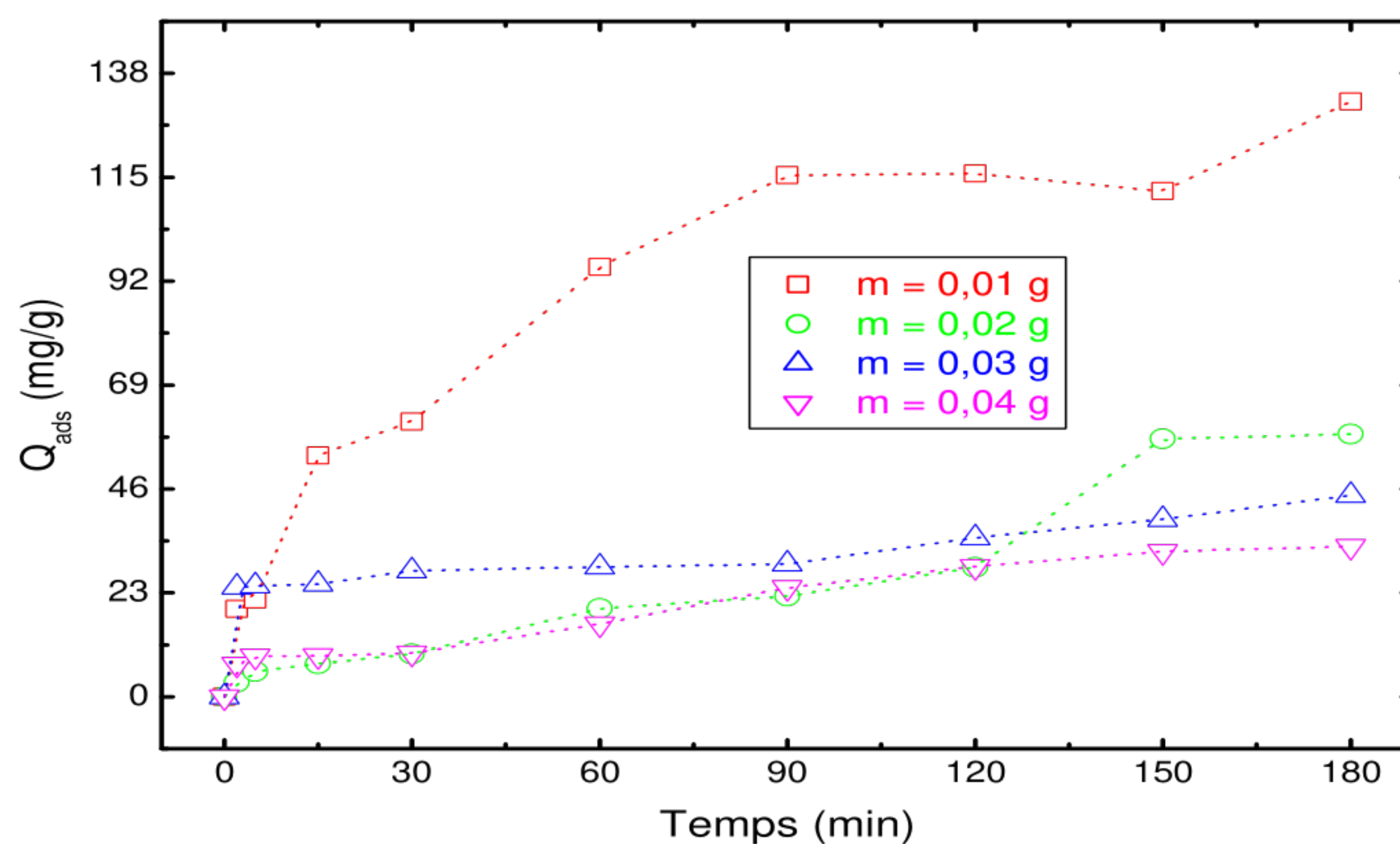


Figure IV.1.1.3: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ g).

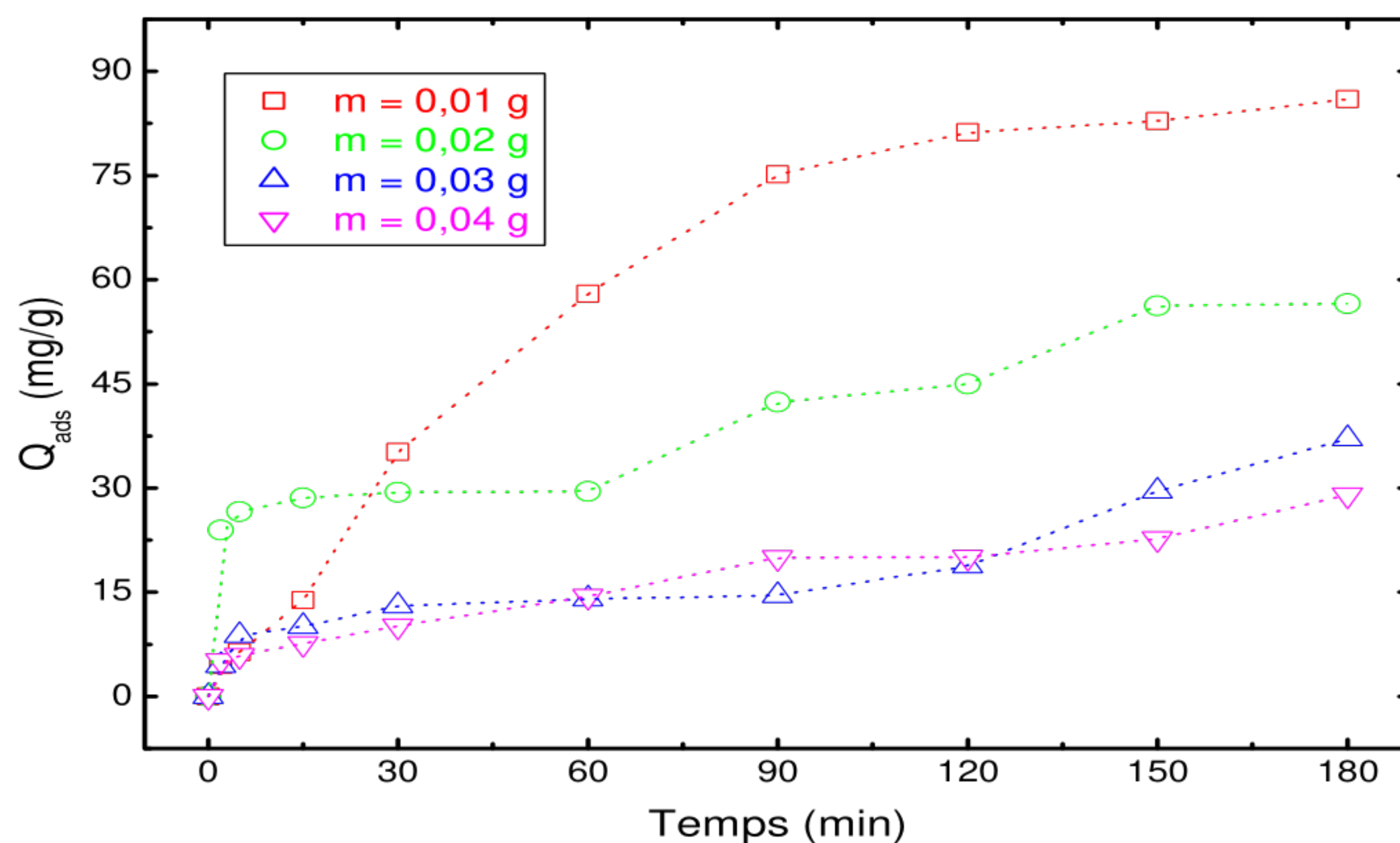


Figure IV.1.1.4: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$).

- **[Vert de méthyle]=40 ppm**

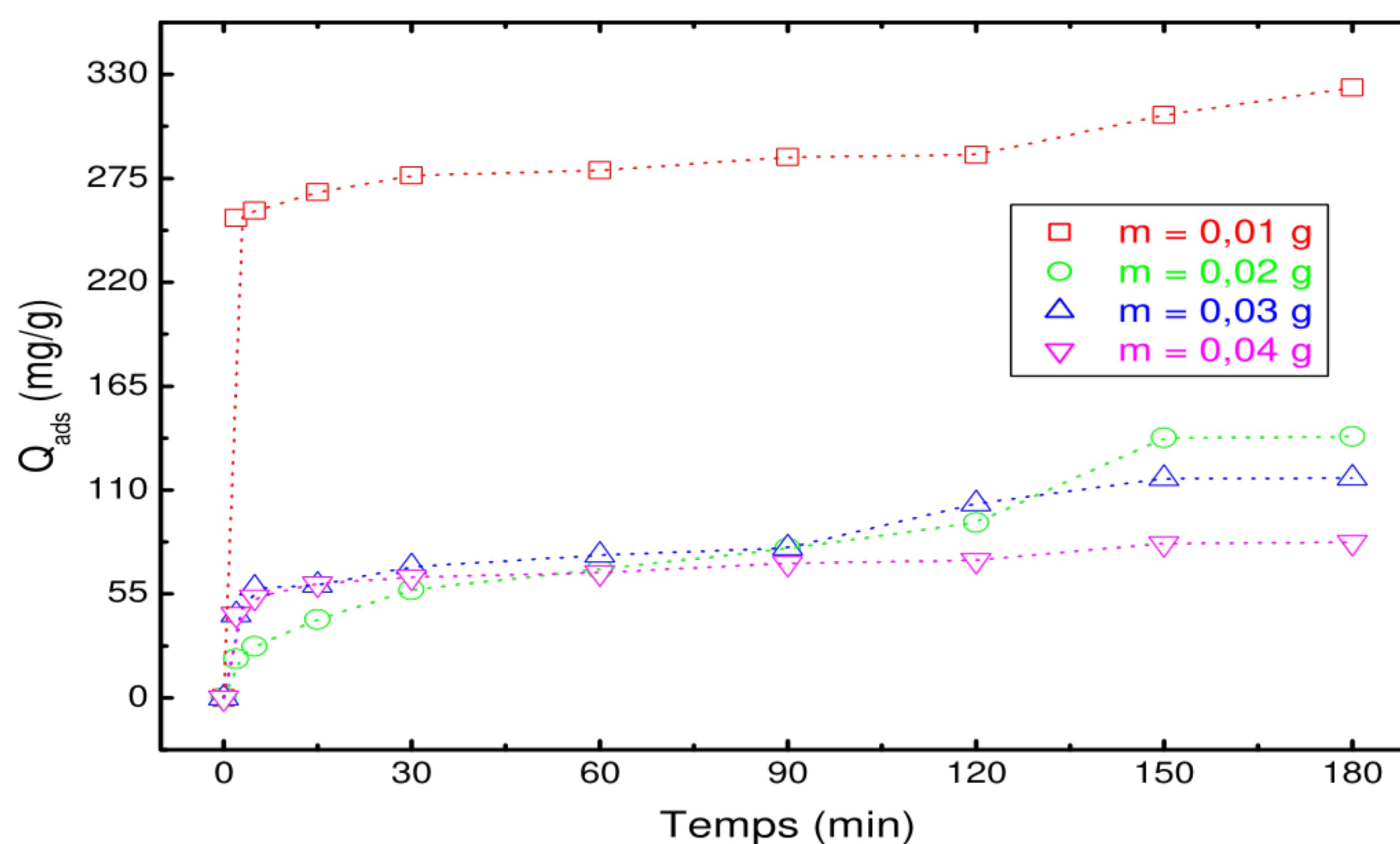


Figure IV.1.1.5: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$).

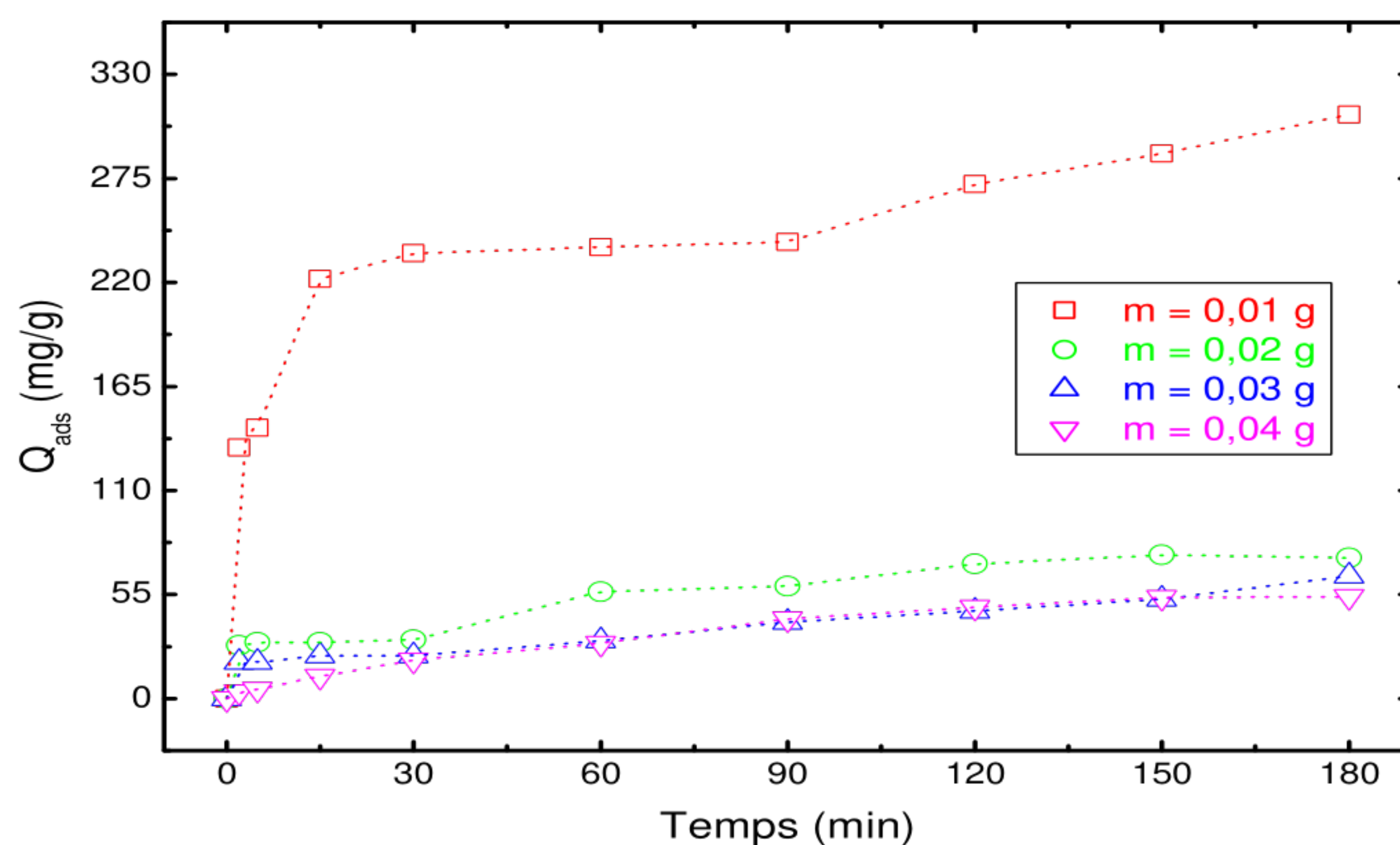


Figure IV.1.1.6: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$).

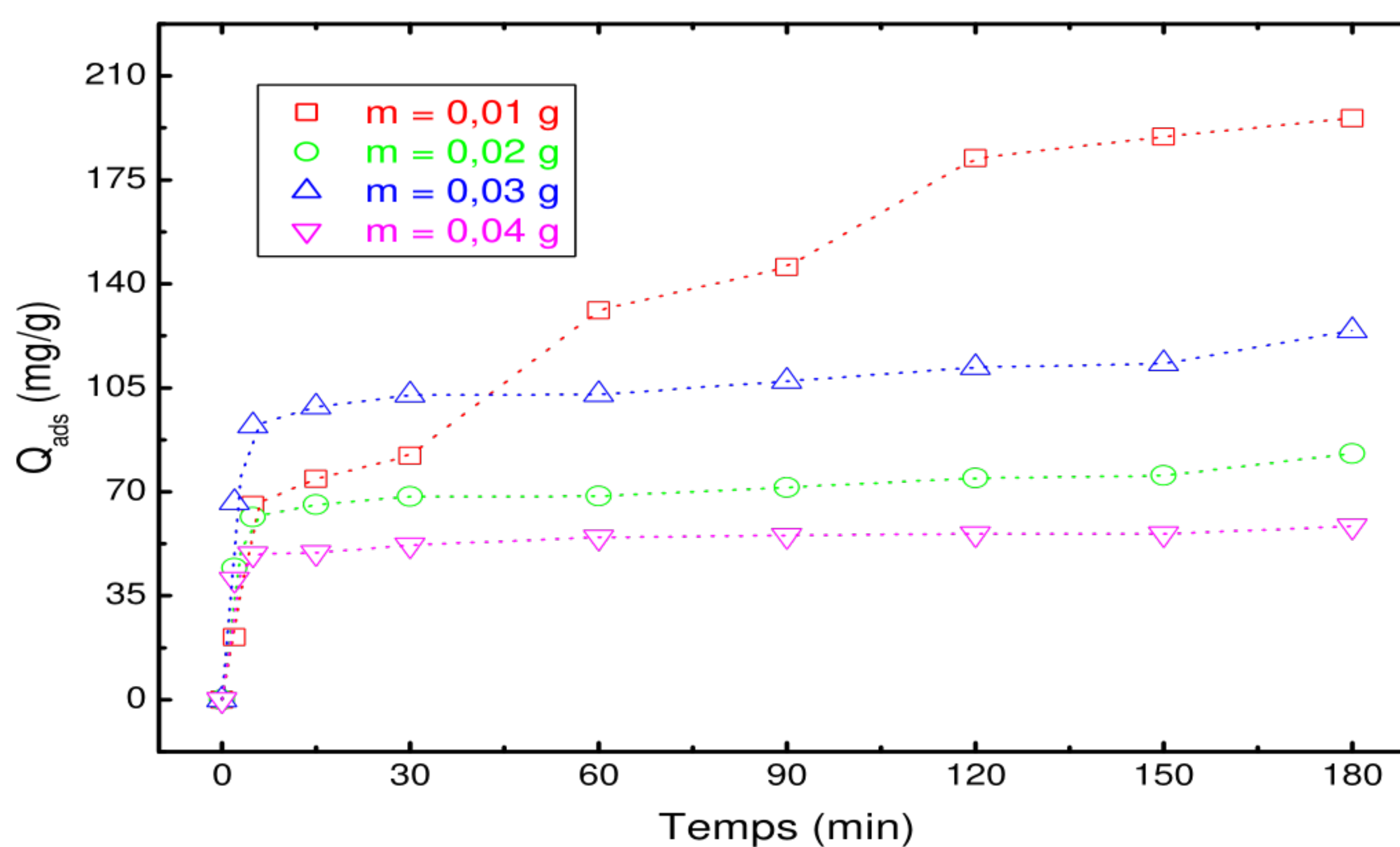


Figure IV.1.1.7: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04\text{g}$).

D'après les figures précédentes qui représente l'évolution de la quantité adsorbée de vert de méthyle en fonction du temps sur la surface de la bentonite traitée (purifiée et intercalée) ;

nous constatons que la masse 0.01 g adsorbe une quantité de colorant plus importante que les autres masses, et Na-Bentonite représente encore les meilleurs résultats.

Les quantités maximale adsorbées ($Q_{\max}$) par les trois types de bentonite Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC sont récapitulées dans le tableau IV.1.1.1.

Tableau IV.1.1.1: Les quantités maximale de vert de méthyle adsorbées par les trois types de bentonite Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC ([vert de méthyle]= 20, 40 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ g).

	$Q_{\max}$ (mg/g)					
	Na-Bentonite		Fe-PILC		Al-PILC	
Masse de bentonite (g)	20 ppm	40 ppm	20 ppm	40 ppm	20 ppm	40 ppm
0.01	172,63	322,92	131,79	308,78	85,97	195, 78
0.02	86,94	138,24	58,12	74,46	56,56	82,88
0.03	57,33	116,28	44,55	64,77	37,08	124,32
0.04	39,32	82,33	33,25	53,87	29	58,38

Discussion :

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences montrent que:

L'évolution de la capacité d'élimination du vert de méthyle sur les adsorbants traités en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation qui peuvent se diviser en deux parties :

- Une première partie réalisée dans les premières minutes de l'adsorption correspondant à une phase très courte, où la fixation du vert de méthyle est très rapide.
- Une seconde phase de rapidité moyenne représentée par un palier de saturation où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible.

On peut expliquer ce phénomène par l'existence d'une première étape d'adsorption du vert de méthyle sur les sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des solides, suivie d'une diffusion moléculaire de colorant vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que les espaces interfoliaires des adsorbants avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. La fixation rapide de l'adsorbat est expliquée par la grande affinité des supports argileux à la rétention du vert de méthyle et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants tels que : la kaolinite, [157] les aérobies granules [158] et d'autres adsorbants [159 - 161].

IV.1.1.3. Influence du pH sur l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC:

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux, Le potentiel de charges de surface de l'adsorbant, le comportement de l'adsorbat et le mécanisme d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant changent selon le pH de la solution [162,163].

Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

À la température ambiante et à différents pH, la concentration de vert de méthyle est fixée à 40 ppm avec une masse de bentonite (Na-Bnetonite, Fe-PILC et Al-PILC) égale à 0.01 g.

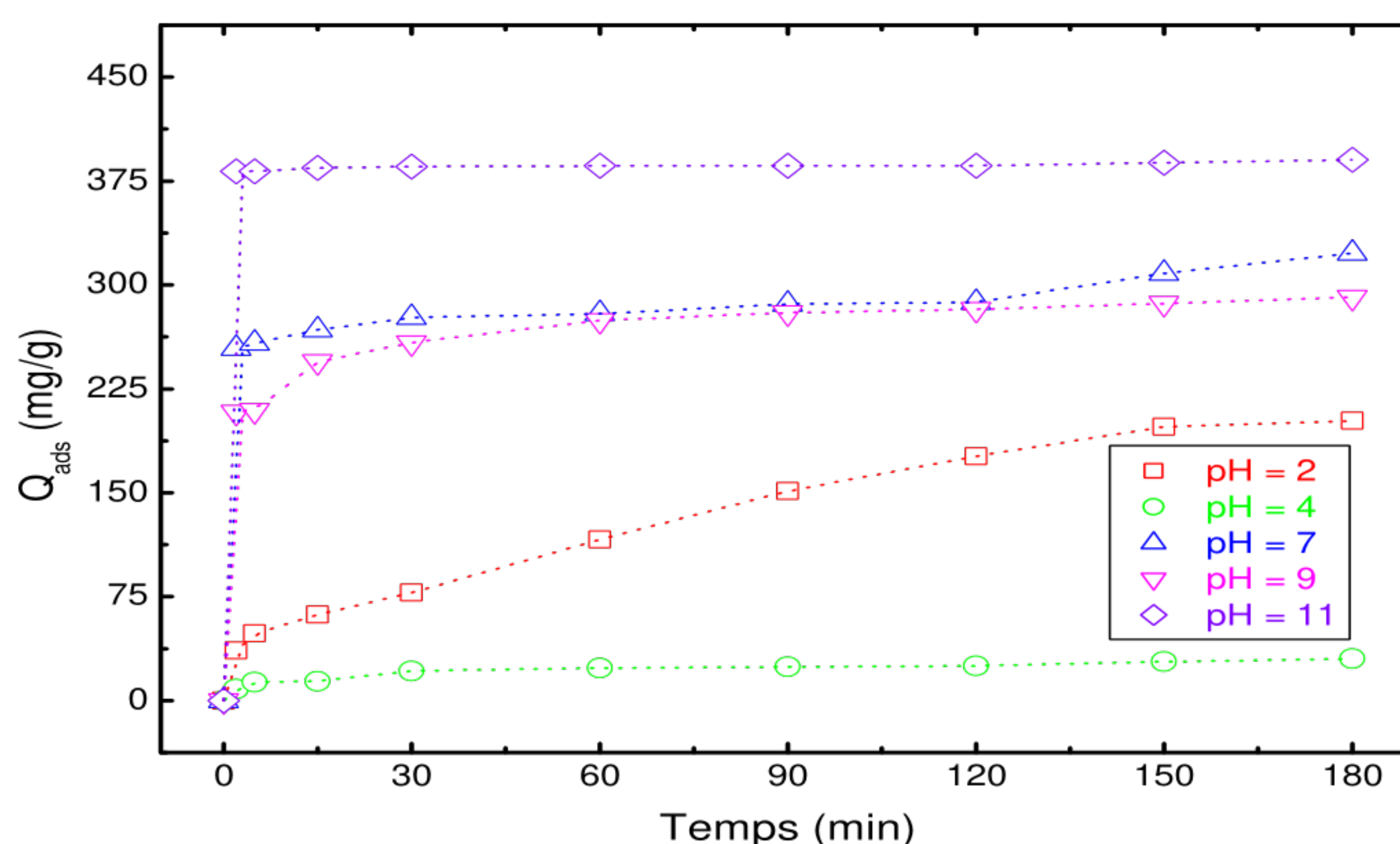


Figure IV.1.1.8: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différents pH ([vert de méthyle]= 40 ppm et m Na-Bentonite = 0.01g).

D'après la figure précédente, nous remarquons que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. La meilleure quantité de colorant adsorbée est obtenue à pH=11 ($Q_{\max}=390.26$ mg/g).

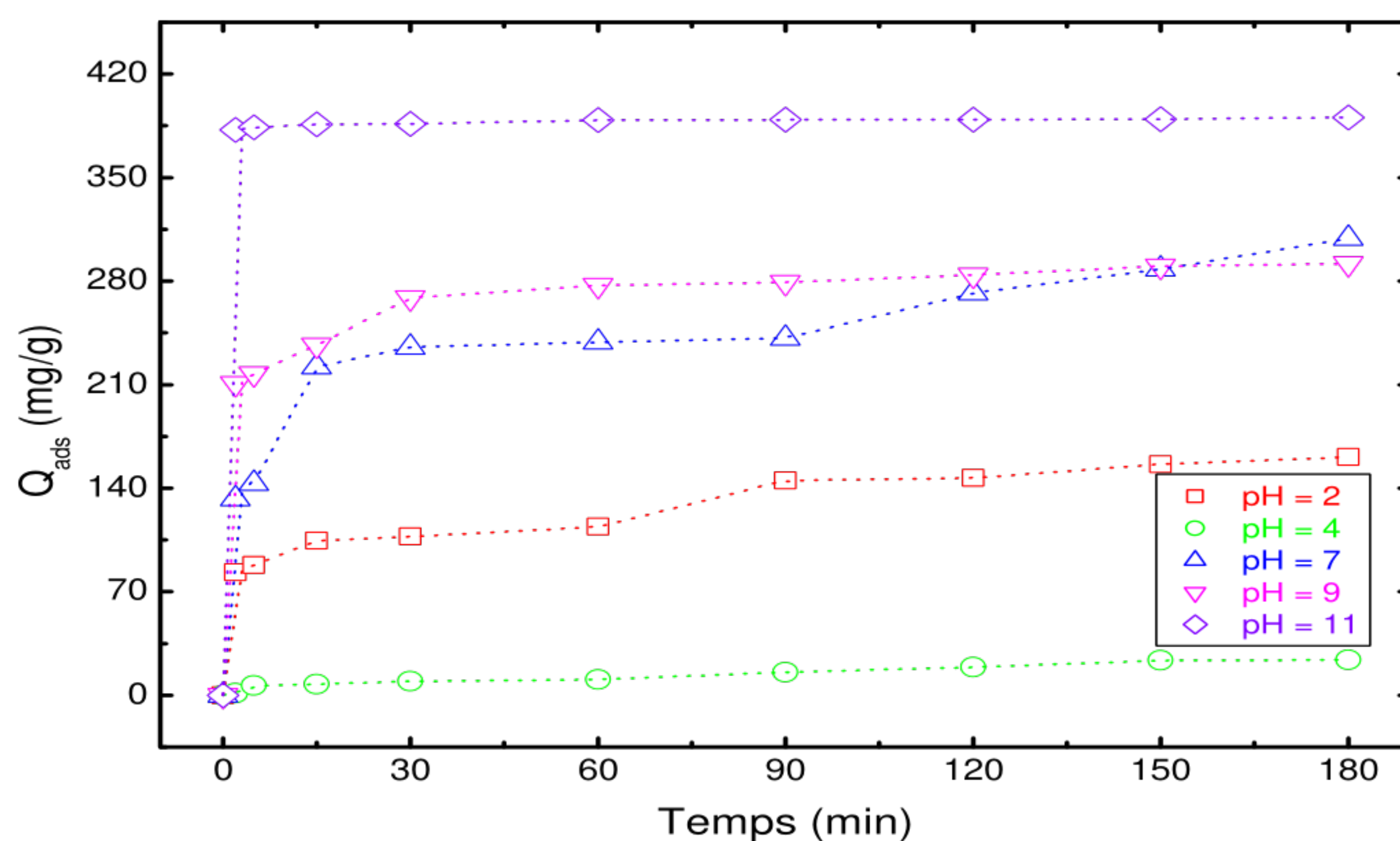


Figure IV.1.1.9: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différents pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{Fe-PILC} = 0.01g$).

La quantité adsorbée de vert de méthyle, comme c'est illustrée par la figure IV.1.1.9, augmente avec le temps, la meilleure quantité adsorbée est obtenue à pH basique égale à 11 ($Q_{max} = 390.68$ mg/g).

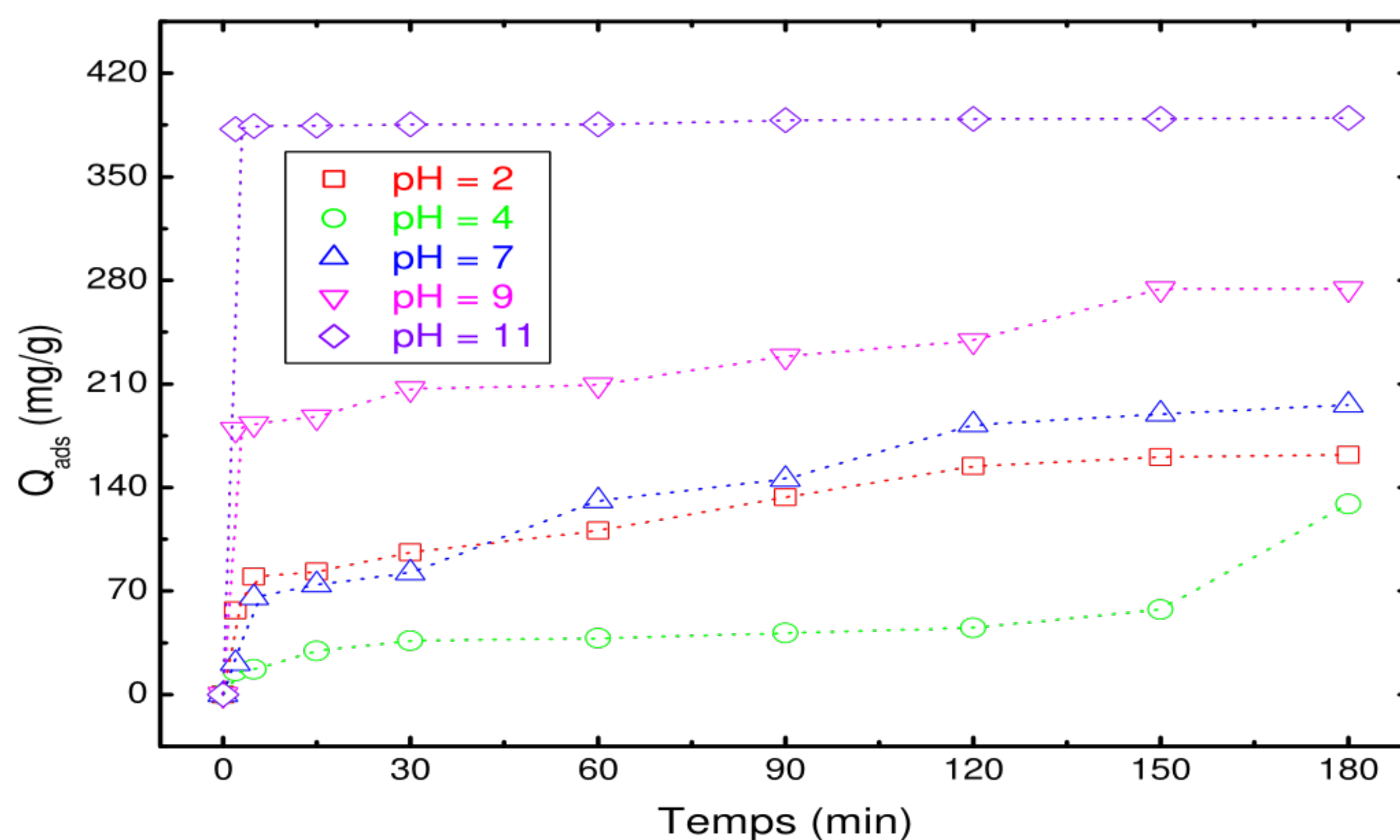


Figure IV.1.1.10: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différents pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{Al-PILC} = 0.01g$).

A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente d'après la figure IV.1.1.10. La meilleure quantité de colorant adsorbée est obtenue dans un milieu basique égale à 11 ($Q_{\max}=389.85$ mg/g).

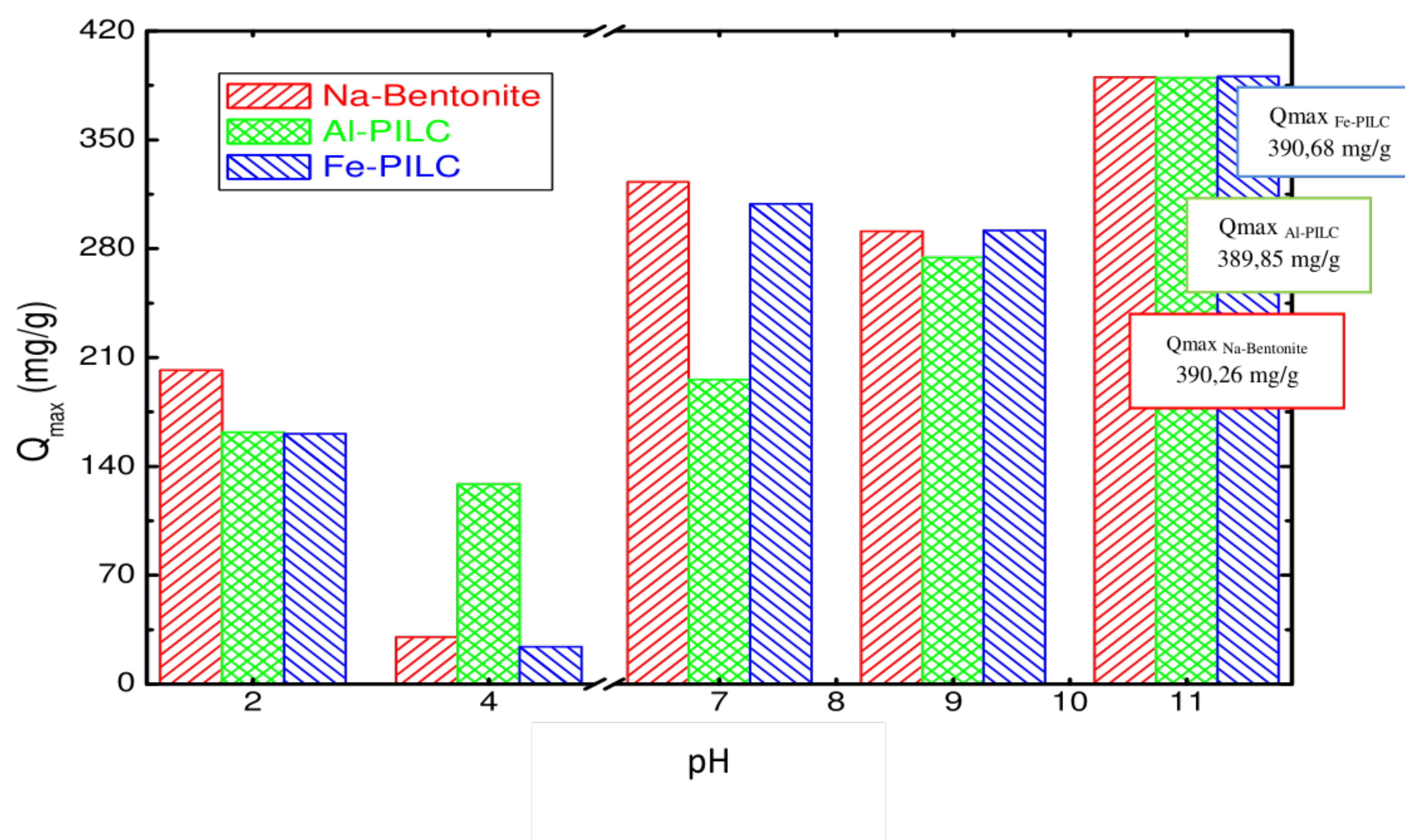


Figure IV.1.1.11: La quantité maximale de vert de méthyle adsorbée en fonction du pH ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01$ g).

L'histogramme montre :

- A pH = 2 La quantité maximale de colorant adsorbée était à la surface de Na-Bentonite ($Q_{\max} = 201,79$ mg/g).
- A pH = 4 la meilleure quantité adsorbée était sur la surface d'Al-PILC ($Q_{\max} = 128,60$ mg/g).
- A pH neutre la meilleure quantité adsorbée était sur la surface de Na-Bentonite ($Q_{\max} = 322,92$ mg/g).
- A pH = 9 La quantité maximale de colorant adsorbée était à la surface de Fe-PILC ($Q_{\max} = 291,78$ mg/g).
- A pH = 11 La quantité maximale de colorant adsorbée était à la surface de Fe-PILC ($Q_{\max} =$).

Discussion :

Les résultats obtenus montrent que:

La charge superficielle négative des argiles devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pH. Ce résultat est en bon accord avec d'autres travaux cités dans la littérature [164, 165].

L'adsorption du vert de méthyle est contrôlée par le changement de la charge superficielle, puisqu'on remarque que pour les trois types d'argiles une amélioration nette de la capacité d'adsorption de colorant avec l'augmentation du pH.

A pH=11 la déprotonation des groupements hydroxides de la surface basale des minéraux argileux particulièrement les groupements silanols et aluminols créent des sites négatifs favorisant ainsi l'attraction des colorants cationiques.

A pH acide une réduction de la capacité d'adsorption du colorant a été en évidence en accord avec l'enrichissement du milieu par des ions H^+ qui entrent en compétition avec les molécules cationique du vert de méthyle [166, 167].

A pH élevé, une présence importante de la charge négative sur la surface provoque une répulsion des fibres de ce minéral, ce qui facilite alors le mouvement des particules et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique.

IV.1.1.4. Influence de la température sur l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC:

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption.

Elle a deux effets importants [168]

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Afin de compléter l'étude d'adsorption du vert de méthyle par l'argile purifiée et intercalée, nous avons réalisé une étude thermodynamique d'adsorption.

On prépare une solution de polluant (vert de méthyle) à concentration de 40 ppm. On y ajoute une masse de bentonite (purifiée et sodée ; et intercalée) de 0,01g. On fixe la température à 0, 10, 20 et 30°C. Après les prélèvements du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le spectrophotomètre à la longueur $\lambda_{\max}=628$ nm.

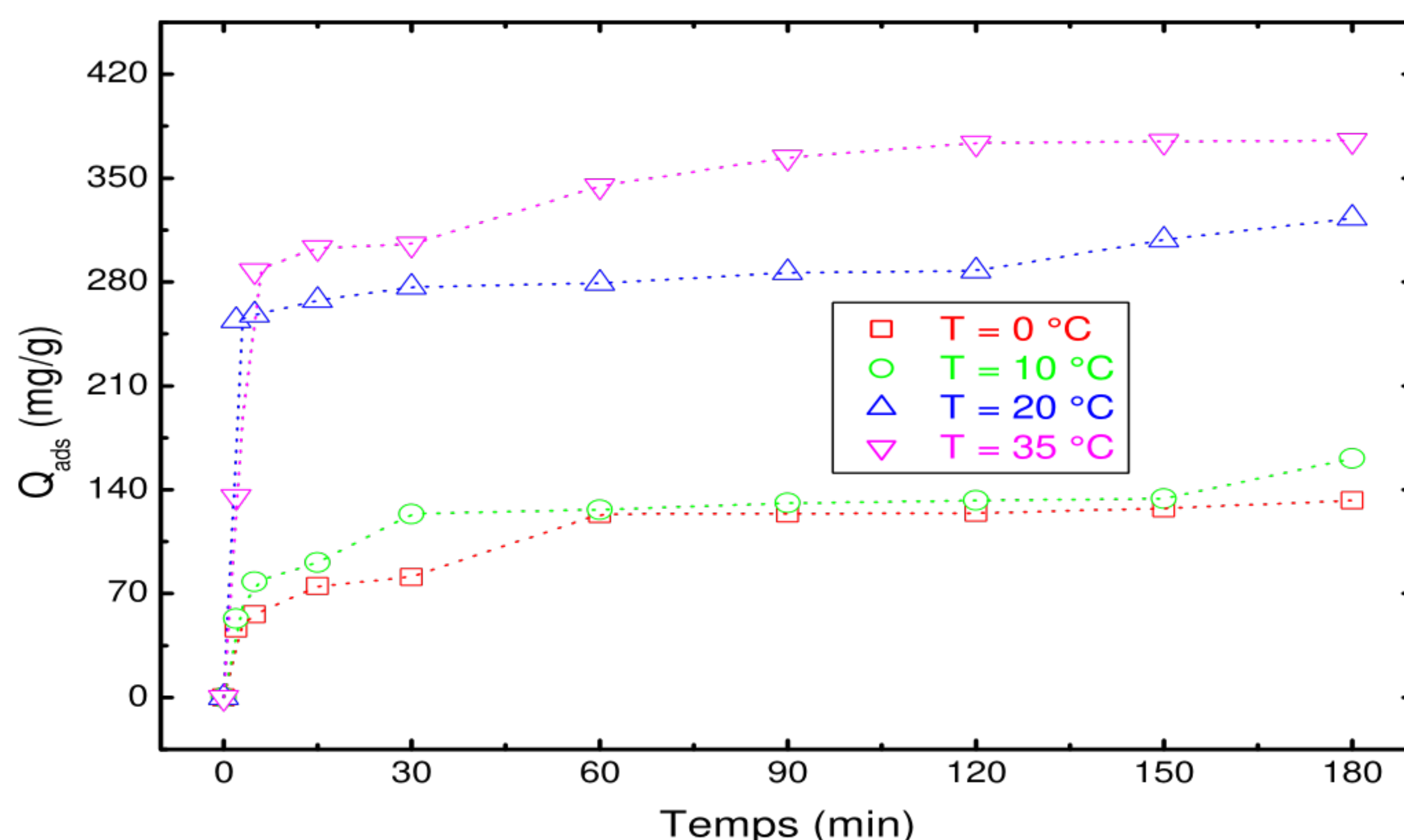


Figure IV.1.1.12: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différentes températures ($[\text{vert de méthyle}] = 40\text{ ppm}$ et $m_{\text{Na-Bentonite}} = 0.01\text{g}$).

La quantité adsorbée de vert de méthyle sur la surface de Na-Bentonite augmente avec le temps et avec l'augmentation de la température, elle atteint le maximum d'adsorption à 35 °C ($Q_{\text{max}} = 375,34\text{ mg/g}$).

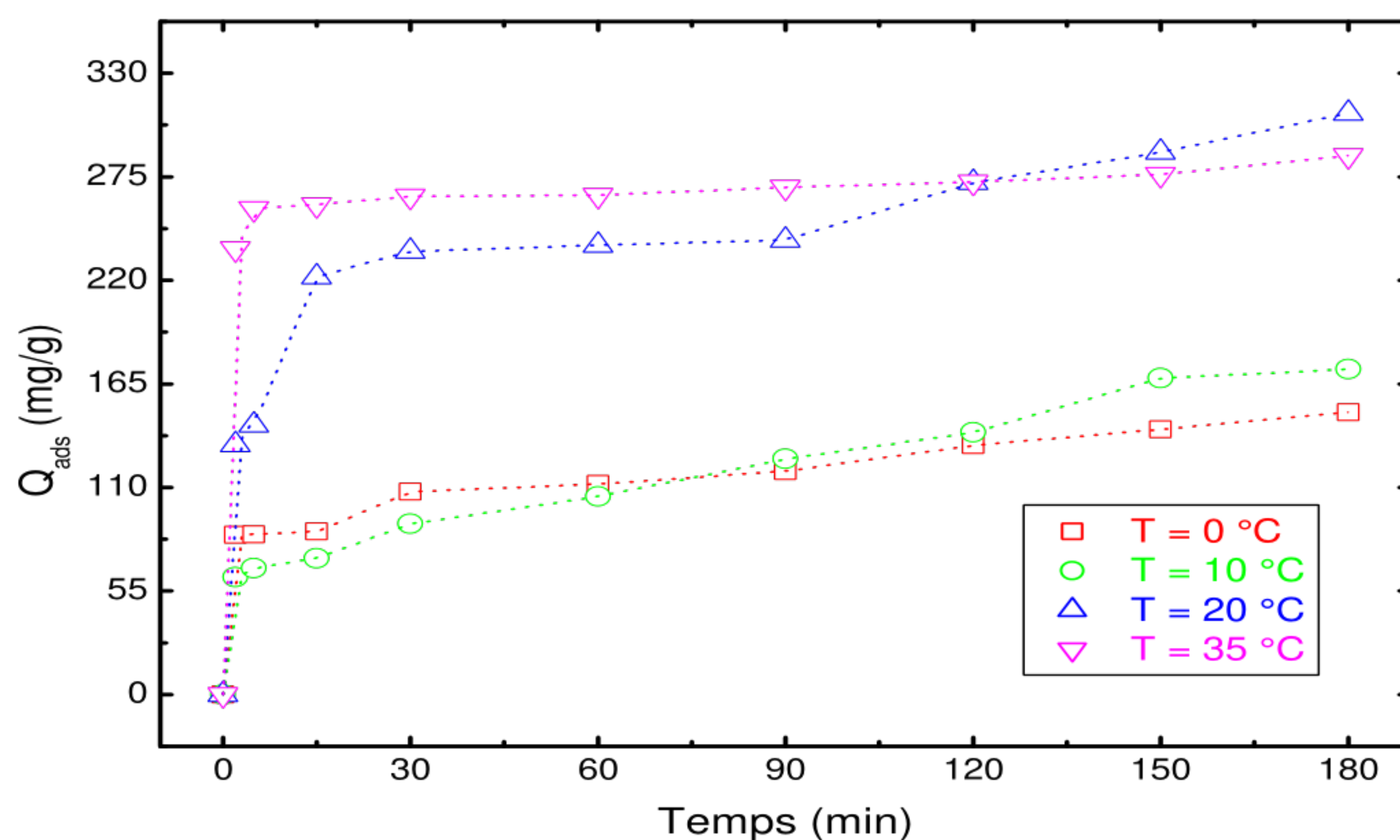


Figure IV.1.1.13: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différentes températures ($[\text{vert de méthyle}] = 40\text{ ppm}$ et $m_{\text{Fe-PILC}} = 0.01\text{g}$).

D'après la figure IV.1.1.13 nous remarquons une augmentation dans la quantité de vert de méthyle adsorbée sur Fe-PILC au cours du temps, à 20 et 35 °C elle atteint des quantités importantes $Q_{\max} = 308,78 \text{ mg/g}$, $286,18 \text{ mg/g}$ respectivement.

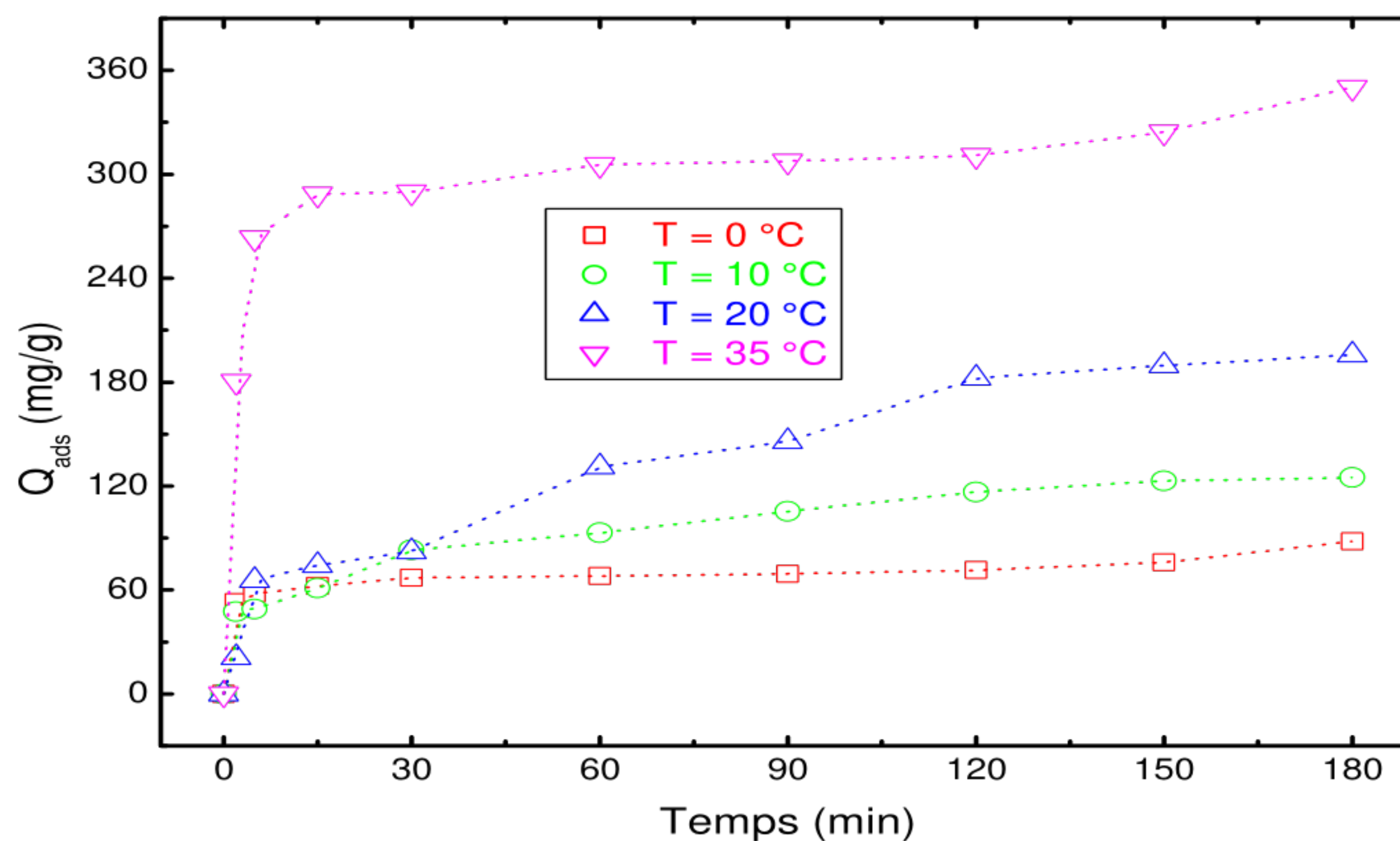


Figure IV.1.1.14: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps à différentes températures ($[\text{vert de méthyle}] = 40 \text{ ppm}$ et $m_{\text{Al-PILC}} = 0.01 \text{ g}$).

Sur la surface d'Al-PILC et à différentes températures, nous remarquons une augmentation dans la quantité de vert de méthyle adsorbée au cours du temps, le maximum d'adsorption était à 35 °C ($Q = 350,25 \text{ mg/g}$).

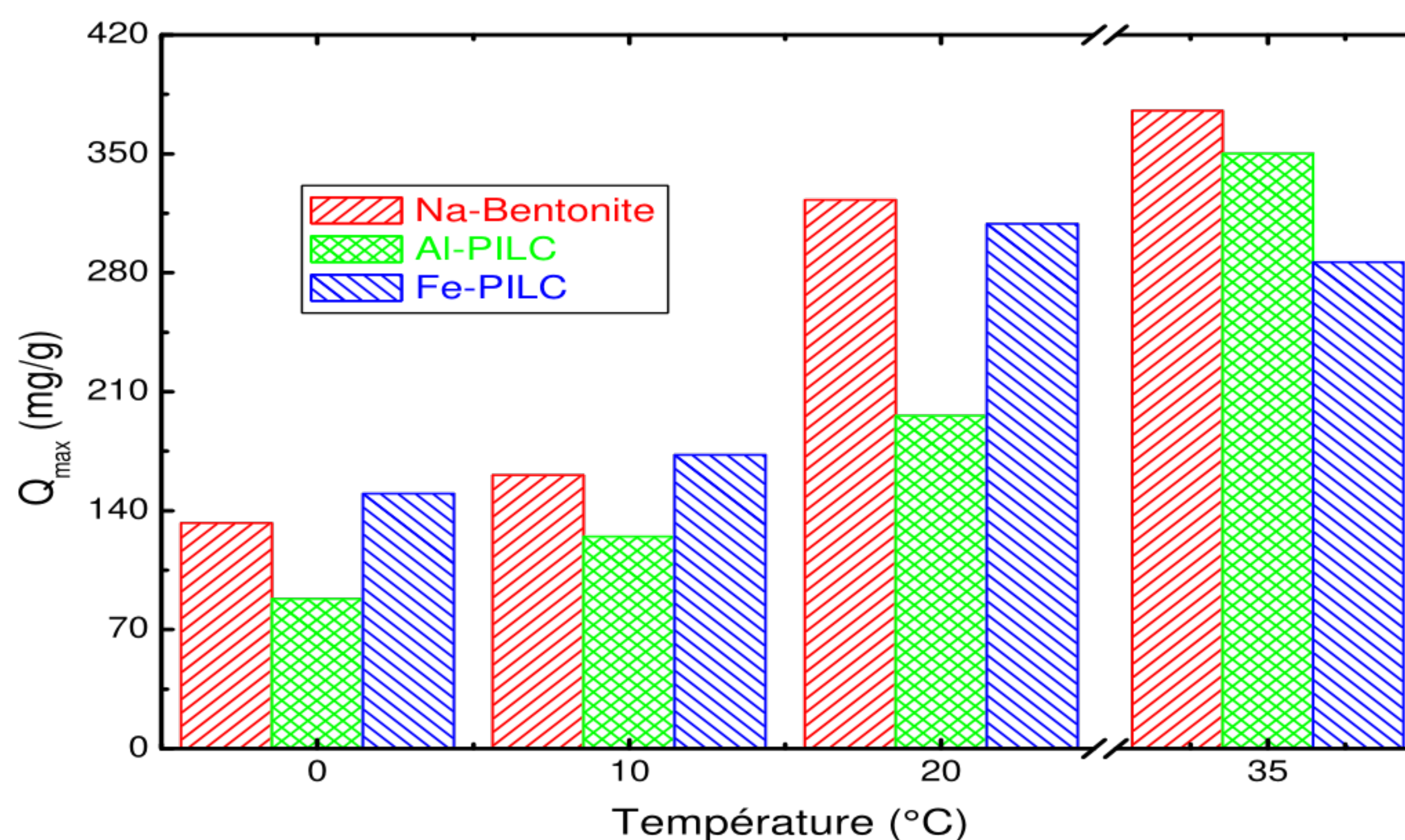


Figure IV.1.1.15: La quantité maximale de vert de méthyle adsorbée en fonction de la température ([vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01\text{g}$).

L'histogramme montre :

- A 0 °C : La quantité maximale de colorant adsorbée était à la surface de Fe-PILC ($Q_{\text{max}} = 149,96\text{ mg/g}$).
- A 10 °C : la meilleure quantité adsorbée était sur la surface de Fe-PILC ($Q_{\text{max}} = 172,77\text{ mg/g}$).
- A 20 °C : Na-Bentonite adsorbe la plus grande quantité de vert de méthyle ($Q_{\text{max}} = 322,92\text{ mg/g}$).
- A 35 °C : la meilleure quantité adsorbée était sur la surface de Na-Bentonite ($Q_{\text{max}} = 375,34\text{ mg/g}$).

Discussion :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbée [169]. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du vert de méthyle par la bentonite.

Les figures IV.1.1.12, IV.1.1.13, IV.1.1.14 représentent la variation de la quantité adsorbée du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC en fonction du temps à différentes températures.

On observe que la température améliore la capacité d'adsorption du colorant par les différents types de bentonite pour ce qui indique une nature endothermique d'adsorption.

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans des nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption des aluminosilicates [170,171] puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbantes.

D'après les figures précédentes nous constatons que l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié pour le colorant provoque une légère augmentation dans la capacité d'adsorption sur les 3 types de bentonite ce qui explique que le processus d'adsorption est probablement endothermique. Des résultats semblables ont été rapportés sur l'adsorption des colorants cationiques par montmorillonite tels que : l'adsorption de violet en cristal [172] de rouge Congo [173] et de rouge directe 2 [174].

• **Paramètres thermodynamiques :**

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [175] :

Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique

$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (Eq VI.1.1.2) et l'équation de Van't Hoff pour aboutir à l'équation d'Eyring

$$\Delta G = -R T \ln K \quad \text{Eq VI.1.1.3}$$

$$\ln k_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Eq VI.1.1.4}$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Eq VI.1.1.5}$$

ΔG° : énergie libre de Gibbs, une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° : enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante. Une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique, si ΔH° est positive, le processus d'adsorption sera endothermique.

T : température de la réaction.

ΔS : entropie. C'est une grandeur qui mesure le désordre dans l'interface solide liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

K_d : coefficient de distribution de la sorption.

Le tracé de la courbe $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ permet de déterminer ΔH° (pente de la droite) et ΔS° (ordonnée à l'origine). La figure IV.1.1.16 représente les courbes $\ln K_d = f(1/T)$ pour l'adsorption du vert de méthyle par les 3 types d'argiles. Les paramètres thermodynamiques de ce processus sont représentés sur le tableau IV.1.1.2.

Les valeurs de l'enthalpie standard de l'adsorption du vert de méthyle pour toutes les bentonites sont positives, ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique.

Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 KJ mol^{-1} , alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 KJ mol^{-1} .

Dans notre cas les valeurs de l'enthalpie sont comprises entre 50.61 et 73.91 KJ/mol , ce qui signifie que l'adsorption du vert de méthyle par les 3 types d'argile est de nature physique.

Les valeurs de l'entropie ΔS sont positives synonyme d'une bonne affinité du vert de méthyle vis-à-vis des argiles.

Les valeurs de l'enthalpie libre ΔG sont négatives pour tous les solides. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'une valeur positive de ΔG implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules du colorant sont difficilement adsorbées.

D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur les argiles est spontanée et endothermique [176, 177].

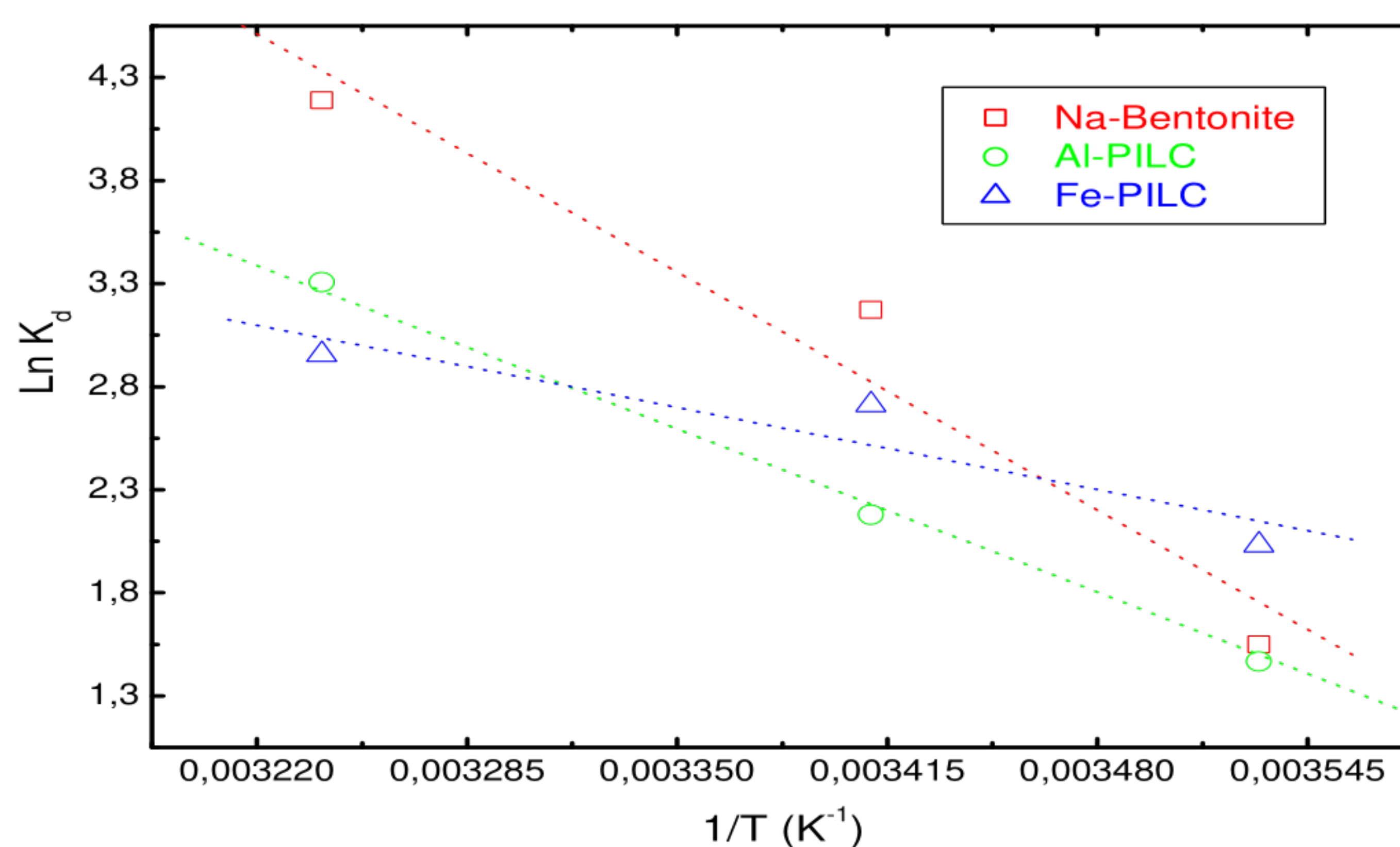


Figure IV.1.1.16: Représentation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ pour l'adsorption du vert de méthyle par Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Tableau IV.1.1.2: Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant vert de méthyle sur les bentonites (Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC).

Types de bentonite	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/K.mol)	ΔG (KJ/.mol) $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$				k (constante d'équilibre)			
			T=273°K	T=283°K	T=293°K	T=308°K	T=273°K	T=283°K	T=293°K	T=308°K
Na-Bentonite	73.91	275,06	-1,1718	-3,92578	-6,67638	-10,80228	4,48	4,48	22,68	62,77
Fe-PILC	25,46	107.32	-3,8325	-4,90574	-5,97894	-7,58874	3,88	7,25	14,33	18,25
Al-PILC	50.61	190,72	-1,4467	-3,3539	-5,2611	-8,1219	2,01	3,14	8,39	25,96

IV.1.1.5. Modèles cinétiques :

Le but de l'application de modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre est de fournir des expressions générales capables de décrire la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide.

Ces deux modèles jouent un rôle primordial dans la prédiction des mécanismes d'adsorption [161]. Lorsqu'un système obéit au modèle du pseudo premier ordre, le mécanisme d'adsorption est souvent régi par le mode de diffusion alors que le modèle du pseudo-second ordre est basé sur l'hypothèse que le mécanisme d'adsorption est de nature chimique (chimisorption) mettant en jeu des forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre le solide et le soluté. L'interaction et la rétention du soluté serait donc forte.

- **Modèle pseudo-premier ordre :**

La relation $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$, est représentée par une droite de pente $K_1 t$ comme c'est illustrée par la figure IV.1.1.17.

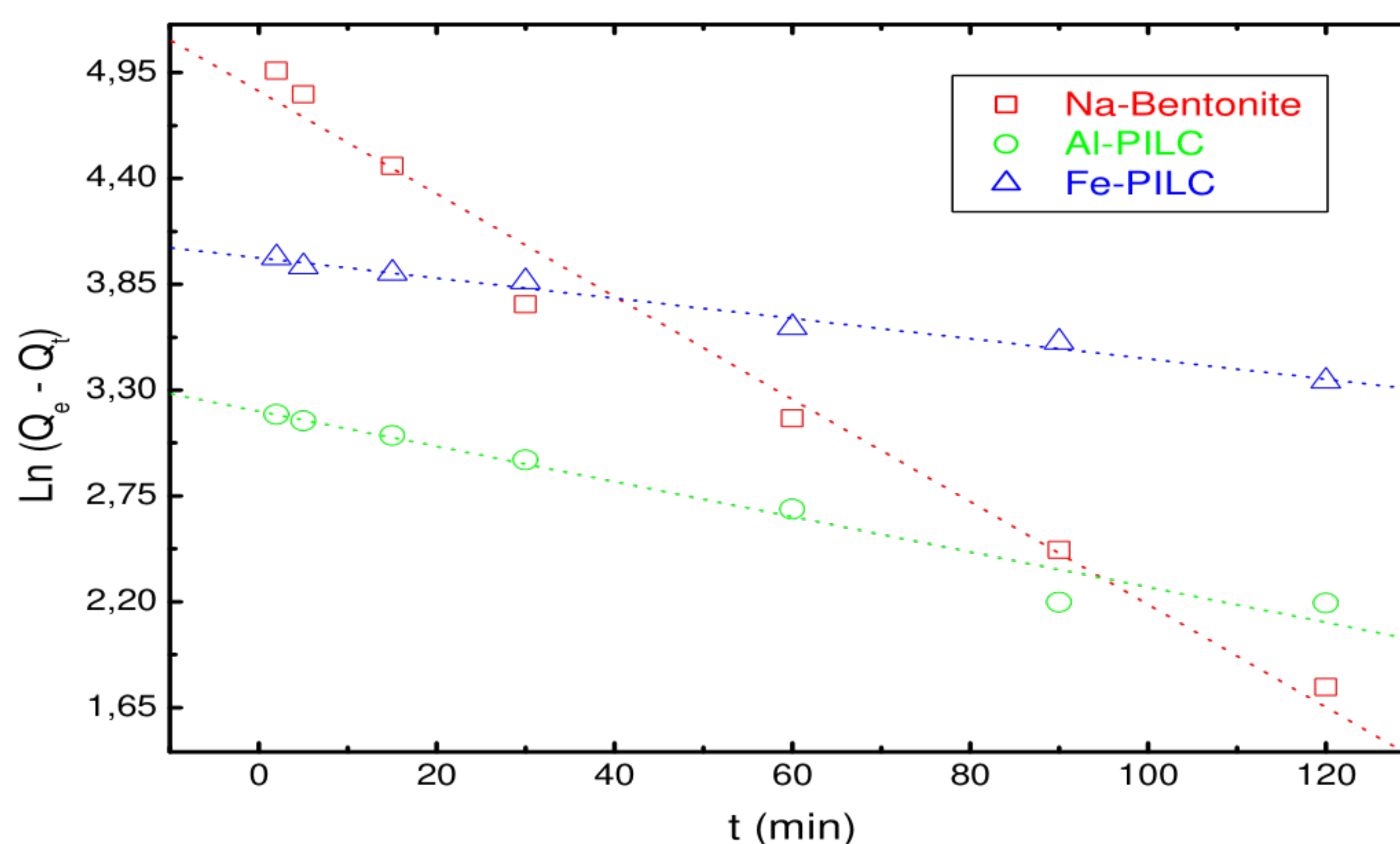


Figure IV.1.1.17: Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

- **Modèle pseudo-second ordre :**

À partir de la relation de pseudo second ordre $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$, on trace t/q_t en fonction

de t comme c'est illustré par la droite de la figure IV.1.1.18

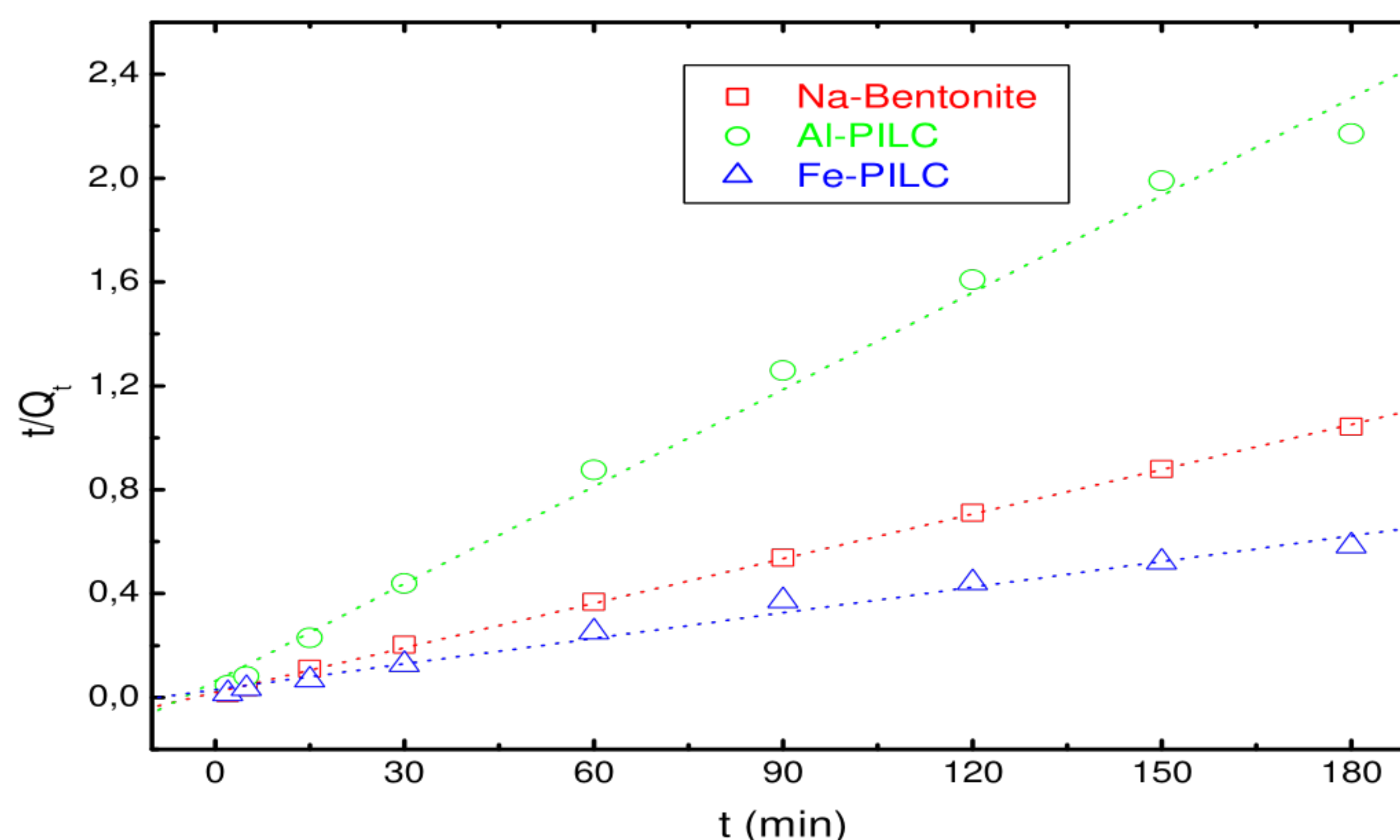


Figure IV.1.1.18: Modèle cinétique du pseudo second ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Les paramètres de la modélisation de pseudo premier-ordre, pseudo-seconde-ordre sont montrés dans le Tableau IV.1.1.3

Dans ce tableau, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées et les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau IV.1.1.3: Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Types de bentonite	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2
Na-Bentonite	0,02668	128,21	0,9827	1,76 E-3	174,52	0,99954
Fe-PILC	0,00525	53,919	0,98517	3,59 E-4	303,95	0,9861
Al-PILC	0,00904	24,223	0,97766	2,43 E-3	80,25	0,99311

D'après les figures IV.1.1.17, IV.1.1.18 et le tableau IV.1.1.3, on remarque que le modèle du pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation de 0,9827 pour Na-Bentonite et 0,98517 pour Fe-PILC et 0,97766 pour Al-PILC cependant, nous constatons que le coefficient de corrélation pour la courbe du modèle pseudo second-ordre est de 0,99954 pour Na-Bentonite et 0,9861 pour Fe-PILC et 0,99311 pour Al-PILC, donc plus élevé, et beaucoup plus proche de 1, ces valeurs nous permettent de dire que l'adsorption du colorant vert de méthyle sur les 3 types d'argile suit une cinétique de pseudo second-ordre.

IV.1.1.6. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide q_e et la concentration du soluté en solution C_e a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide [178]. Dans cette étude, nous nous limiterons à la présentation de modèles les plus couramment utilisées (Langmuir, Freundlich, Temkin , Elovich et Dubinin-Radushkevich).

- **Isotherme de Langmuir :**

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

- Le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ($q_{\max}$).
- Les sites actifs ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche).
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes.
- Le nombre total de sites d'adsorption est constant indépendant de la température et du taux de recouvrement de la surface.
- On peut utiliser cette théorie à la physisorption.

Le tracé graphique de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permet de calculer Les deux constantes K_L et q_m à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Nous avons donné sur la figure IV.1.1.19 la modélisation de l'isotherme d'adsorption du vert de méthyle par le modèle de Langmuir, et les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau IV.1.1.4.

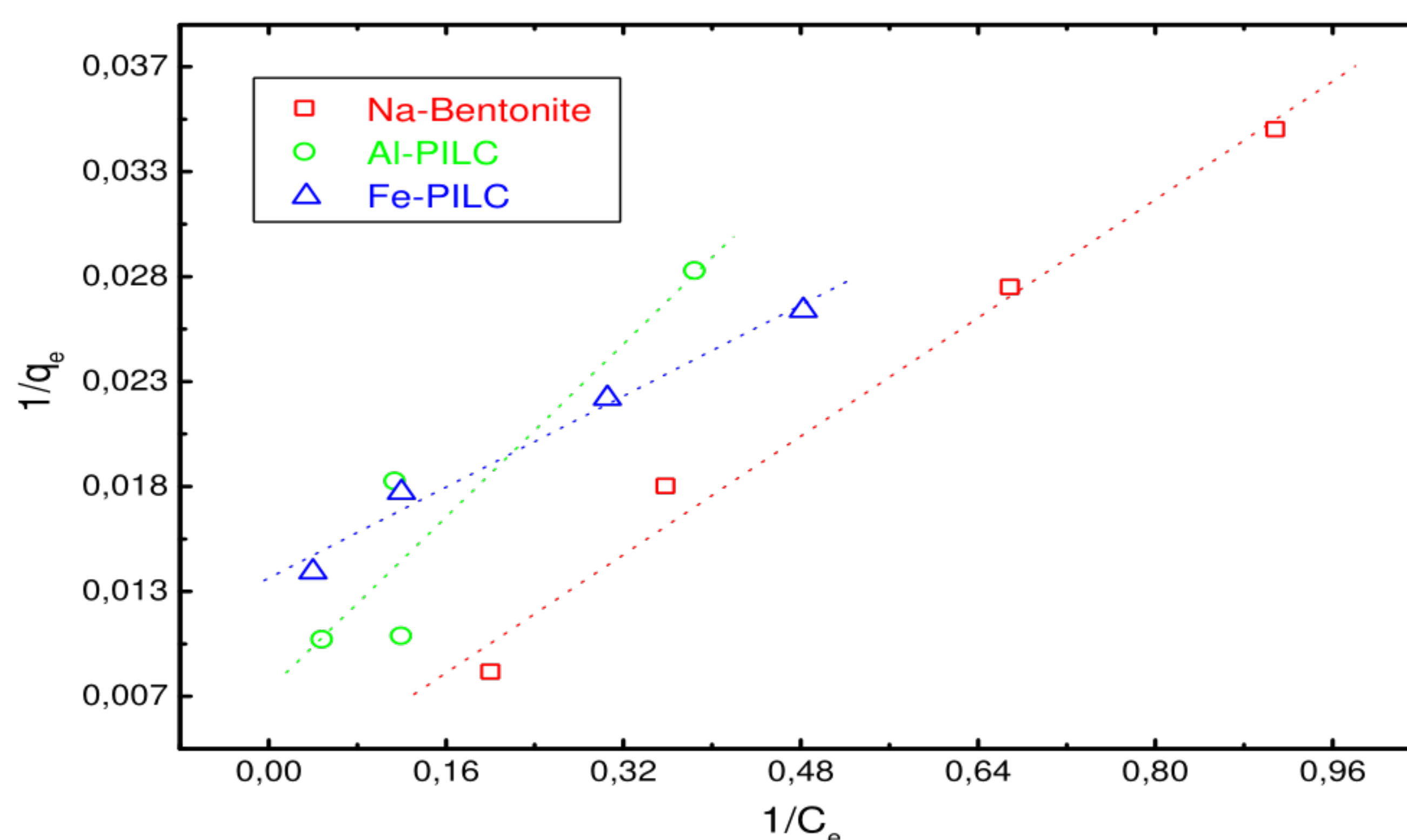


Figure IV.1.1.19: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

- **Isotherme de Freundlich :**

Cette équation est basée sur l'hypothèse que l'adsorbant a une surface hétérogène composée de différents sites d'adsorption. Freundlich a démontré que le rapport de la quantité adsorbée rapportée à un gramme d'adsorbant sur la concentration du soluté dans la solution n'est pas constant à différentes concentrations. Cette isotherme ne prédit aucune saturation de l'adsorbant par l'adsorbat; donc une surface infinie est supposée mathématiquement, indiquant une adsorption multiple sur la surface du matériau [179].

On se basant sur la formule suivante :

$$\ln q = \ln (K_f) + \frac{1}{n} \ln C_e$$

On trace $\ln q$ en fonction de $\ln C_e$ et on obtient les constantes de Freundlich K_f et n , indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption (la modélisation des isothermes d'adsorption du vert de méthyle par le modèle de Freundlich est donné sur la figure IV.1.1.20 et les valeurs des constantes de Freundlich sont regroupés dans le tableau IV.1.1.4.

La constante "n" donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, [180] alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$), cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter

que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire et si $1/n \leq 0$ indique que l'adsorption est favorable.

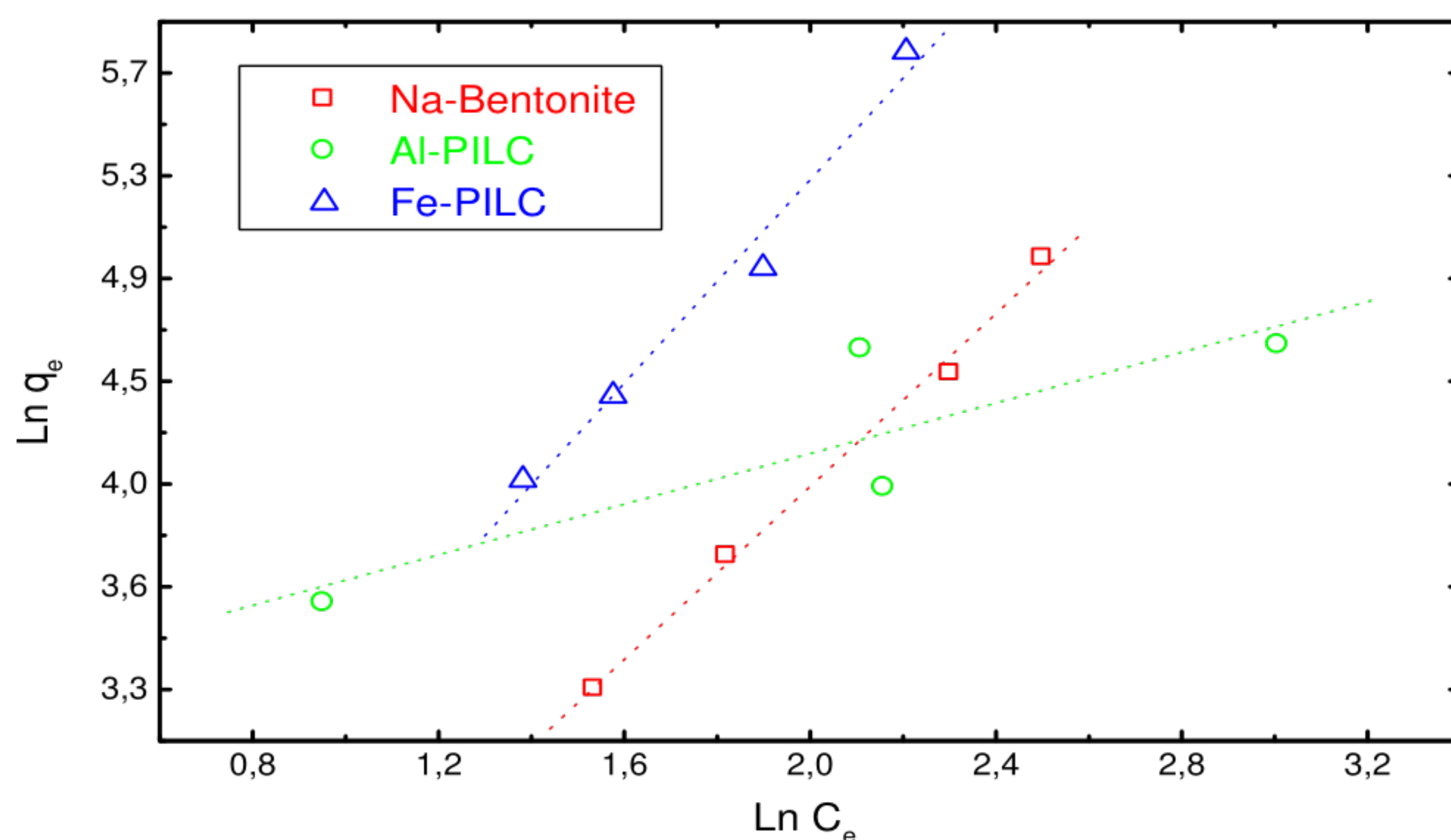


Figure IV.1.1.20: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

- **Isotherme d'Elovich :**

Le tracé de $(\ln q_e/C_e)$ en fonction de (q_e) permet d'atteindre les valeurs de q_m et K_E à partir de l'équation suivante :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$$

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la figure IV.1.1.21. Les valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant sont regroupées dans le tableau IV.1.1.4.

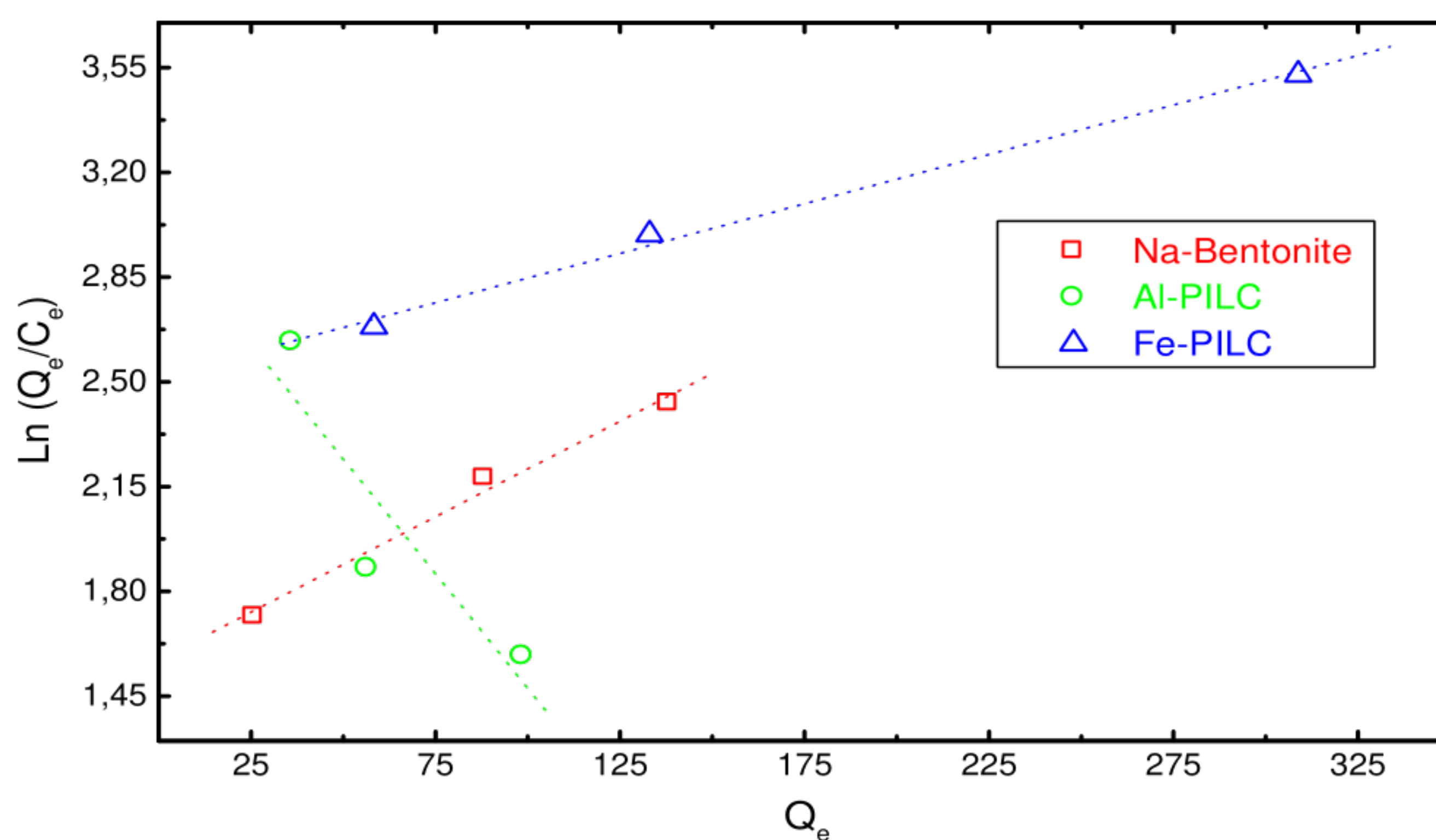


Figure IV.1.1.21: Isotherme d'Elovich pour l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

- **Isotherme de Temkin :**

On tracant q_e en fonction de $\ln C_e$ à partir de l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \cdot \ln C_e$$

On peut déterminer les valeurs de K_T et b_T à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

Les résultats de la linéarisation des isothermes expérimentales par le modèle de Temkin sont présentés sur la figure IV.1.1.22. Les paramètres de l'équation de Temkin sont consignés dans le tableau VI.1.1.4.

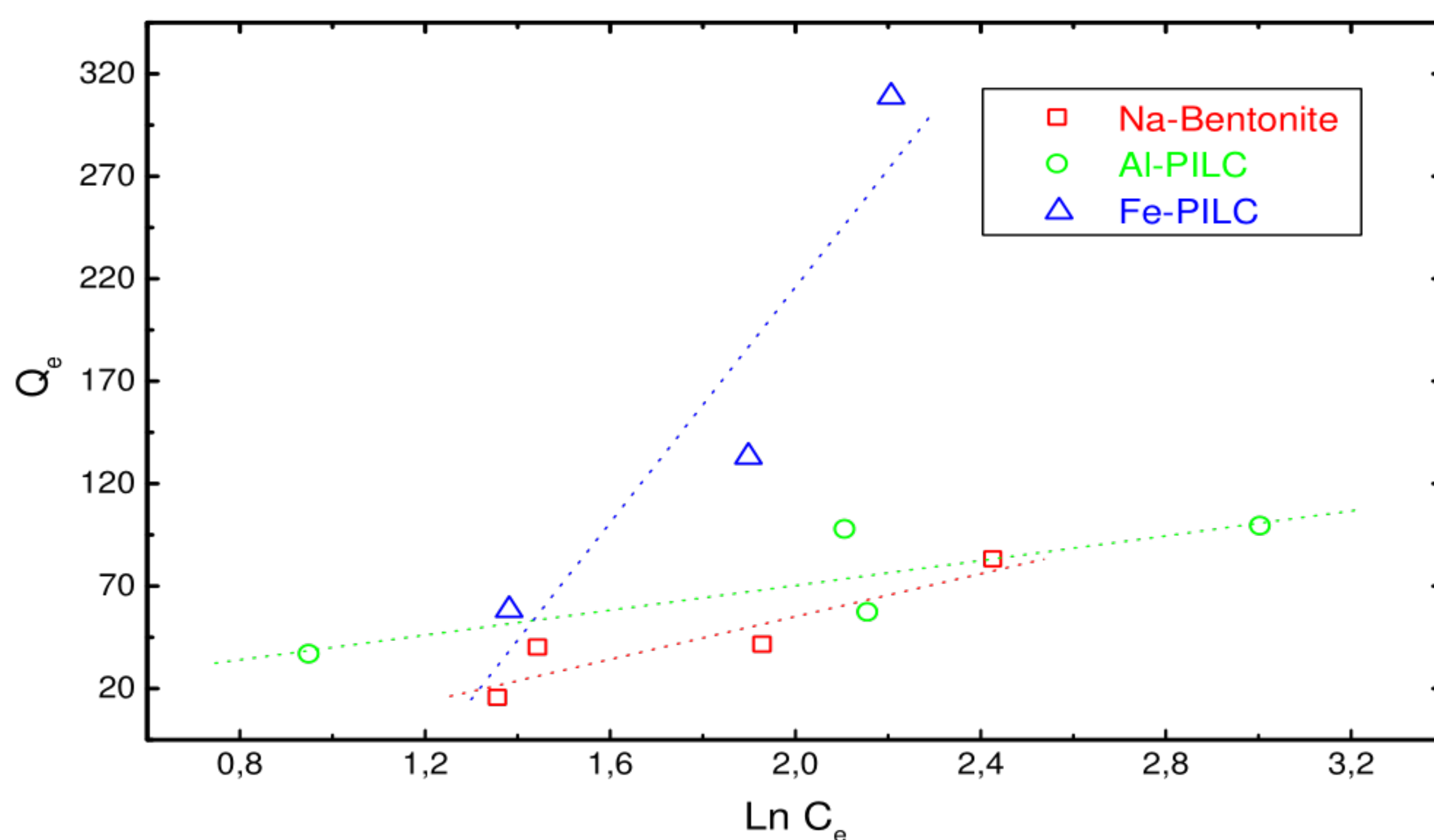


Figure IV.1.1.22: Isotherme de Temkin pour l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

- **Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) :**

L'application de ce modèle est utilisée pour exprimer le mécanisme d'adsorption et pour éventuellement distinguer l'adsorption physique et chimique [181].

Elle est exprimée comme suit $\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} E^2$

La figure IV.1.1.23 présente le tracé de l'application de la forme linéaire du modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) par la bentonite calcique et le tableau IV.1.1.4 représente les valeurs de q_m et K_{DR}

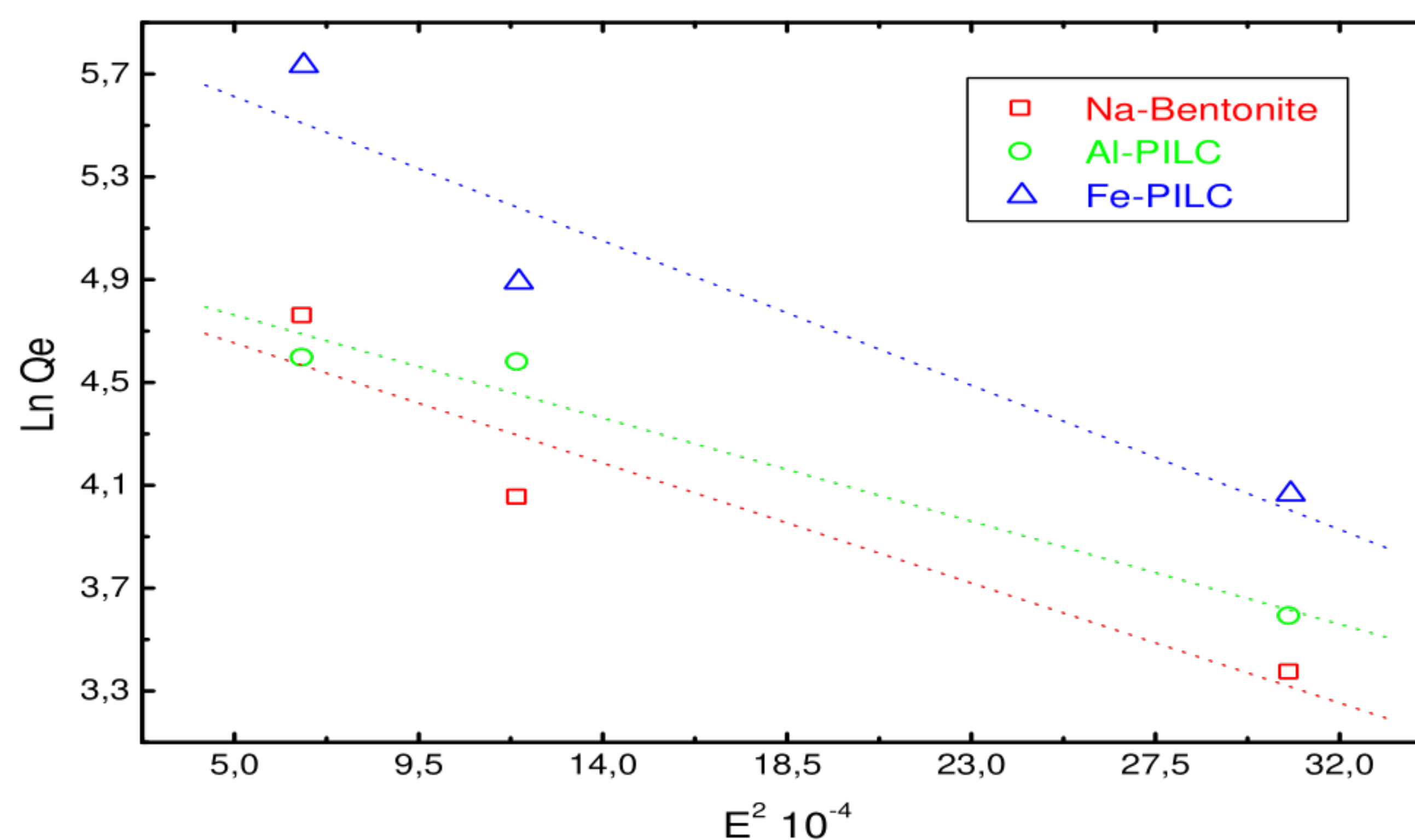


Figure IV.1.1.23: Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R) pour l’adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Les différentes constantes obtenues par les différents modèles des isothermes étudiées sont récapitulées dans le tableau IV.1.1.4

Tableau IV.1.1.4: Paramètres de Langmuir ; Frenlich ; Elovich ; Temkin ; Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Types de bentonite	Types d'isothermes														
	Langmuir			Frendlich			Elovich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R ²	q _m	K _L	R ²	1/n	K	R ²	q _m	Ke	R ²	K _t	B _t	R ²	KD	q _m
Na-Bentonite	0,98456	335,57	0,084	0,99536	1,68	1,96	0,98861	-156,7	-0,03	0,8473	0,34	47,43	0,85725	5,41E-6	101,88
Fe-PILC	0,98303	76,10	0,48	0,97998	1,97	3,58	0,9944	-302,1	-0,04	0,86635	0,27	8,62	0,90065	-6,24E-6	374,16
Al-PILC	0,85684	128,04	0,15	0,74433	0,49	24,11	0,81288	65,23	0,31	0,68508	1,38	81,76	0,99368	1,63E-6	105,38

Ces divers résultats montrent que le modèle de Freundlich conduit à une bonne corrélation pour l'isotherme de l'adsorption du vert de méthyle par Na-Bentonite avec un bon coefficient de corrélation $R^2 = 0,99536$ et avec une valeur de n de 0.59 qui indique que c'est une adsorption modérée, et on observe que le coefficient de corrélation d'Elovich est le meilleur pour l'isotherme d'adsorption de ce colorant par Fe-PILC R^2 qui égal à 0,9944.

On observe aussi que le modèle de Dubinin-Radushkevich est le modèle le plus adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption du vert de méthyle par Al-PILC puisque il possède un coefficient de corrélation plus important comparativement aux autres modèles $R^2 = 0,99652$.

IV.1.2. Dianix navy et dianix rubine :

IV.1.2.1. Courbes d'étalonnage du Dianix navy et Dianix rubine :

Les courbes d'étalonnage sont établies pour une gamme de concentration allant de 0 à 49.02 ppm de dianix navy et de 0 à 60.61 ppm de dianix rubine. Les deux droites d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance.

Les deux figures IV.1.2.1 et IV.1.2.2 expliquent en plus :

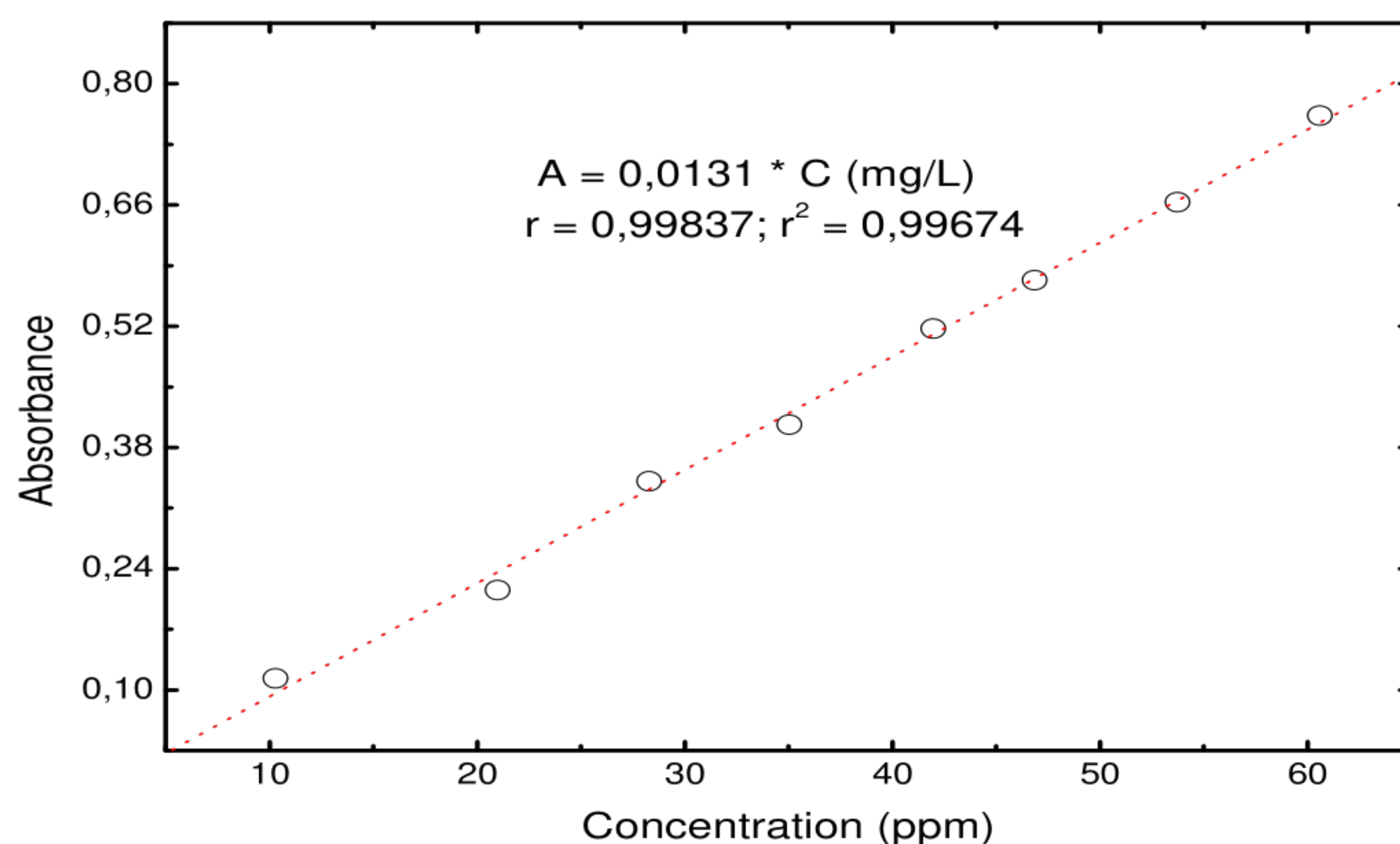


Figure IV.1.2.1: Courbe d'étalonnage de Dianix navy.

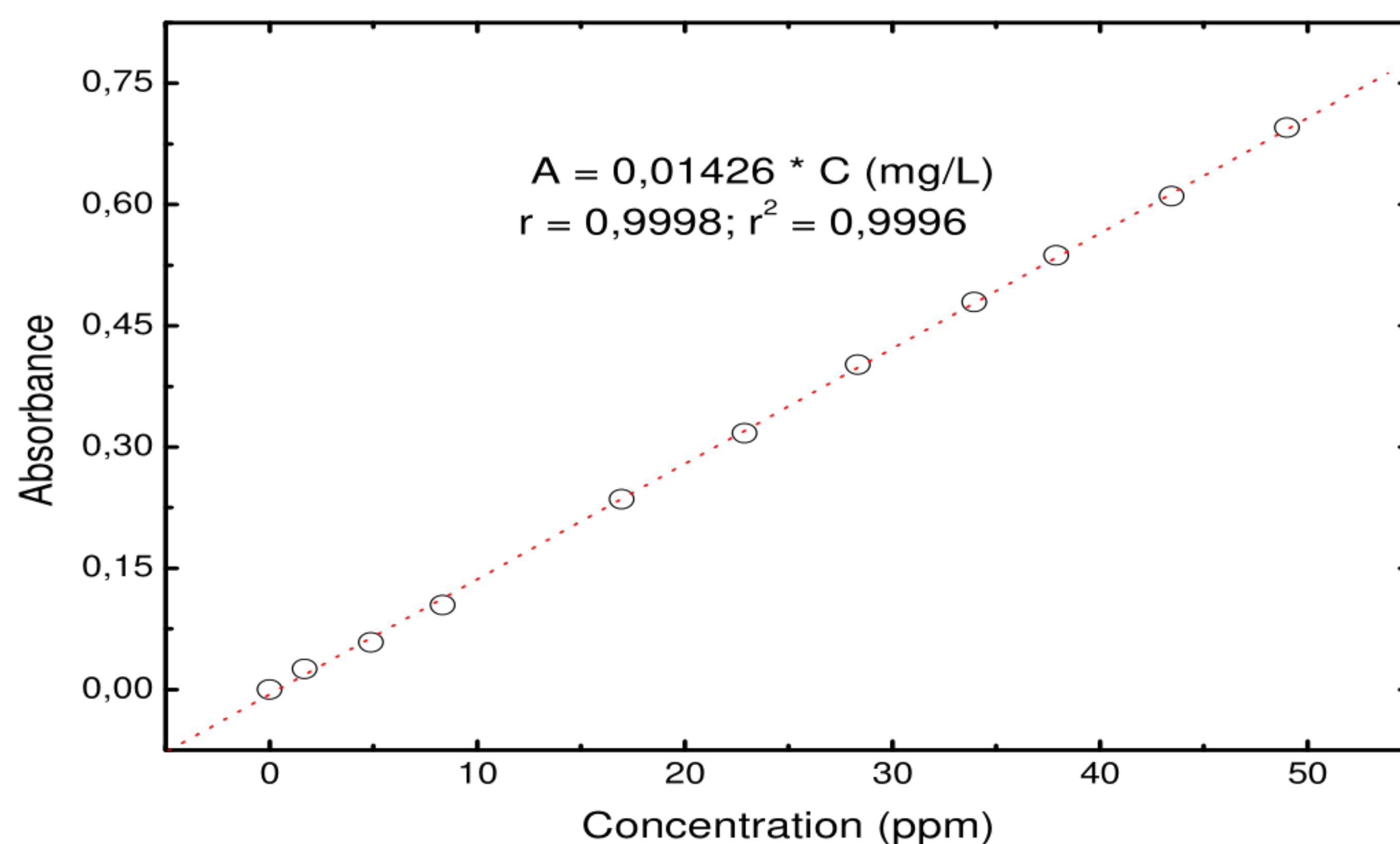


Figure IV.1.2.2: Courbe d'étalonnage de Dianix rubine.

IV.1.2.2. Cinétique d'adsorption de dianix navy et dianix rubine sur la bentonite de mostaganem :

Les concentrations de dianix navy et dianix rubine sont fixées à 41.99 et à 49.02 ppm respectivement avec une masse de bentonite (Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC) de 0.01g.

- **[Dianix navy] = 41.99 ppm :**

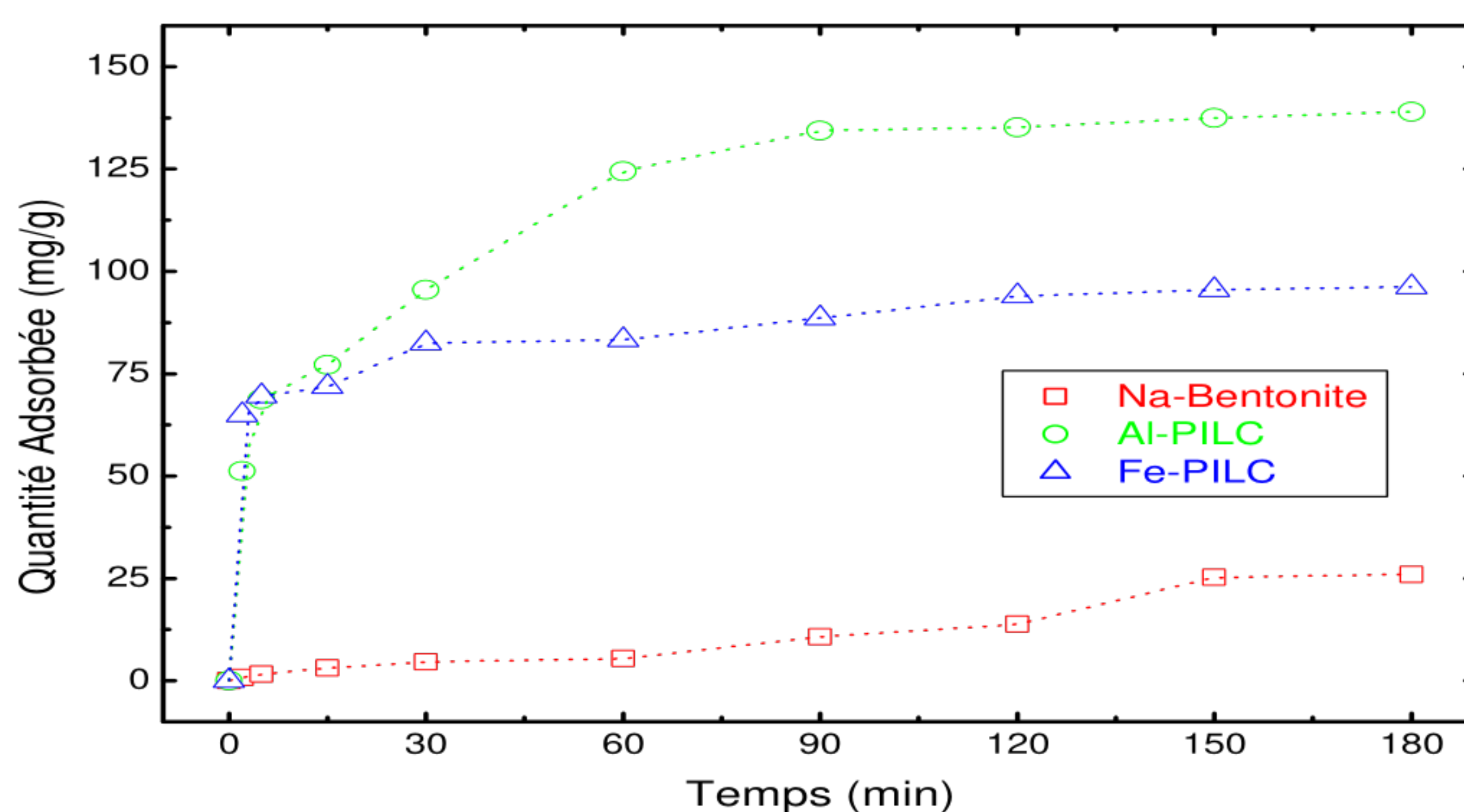


Figure IV.1.2.3: La quantité de Dianix navy adsorbée en fonction du temps ([Dianix navy] = 41.99 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$).

De la mise en contact d'une solution du dianix navy avec une masse de bentonite, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

Pour Al-PILC un palier correspondant à un maximum d'adsorption est apparait à 90 minutes ($Q_{\max} = 138,98 \text{ mg/g}$), à 30 minutes pour Fe-PILC ($Q_{\max} = 96,23 \text{ mg/g}$) et jusqu'à 150 min pour Na-Bentonite ($Q_{\max} = 26,006 \text{ mg/g}$).

- **[Dianix rubine] = 49.02 ppm :**

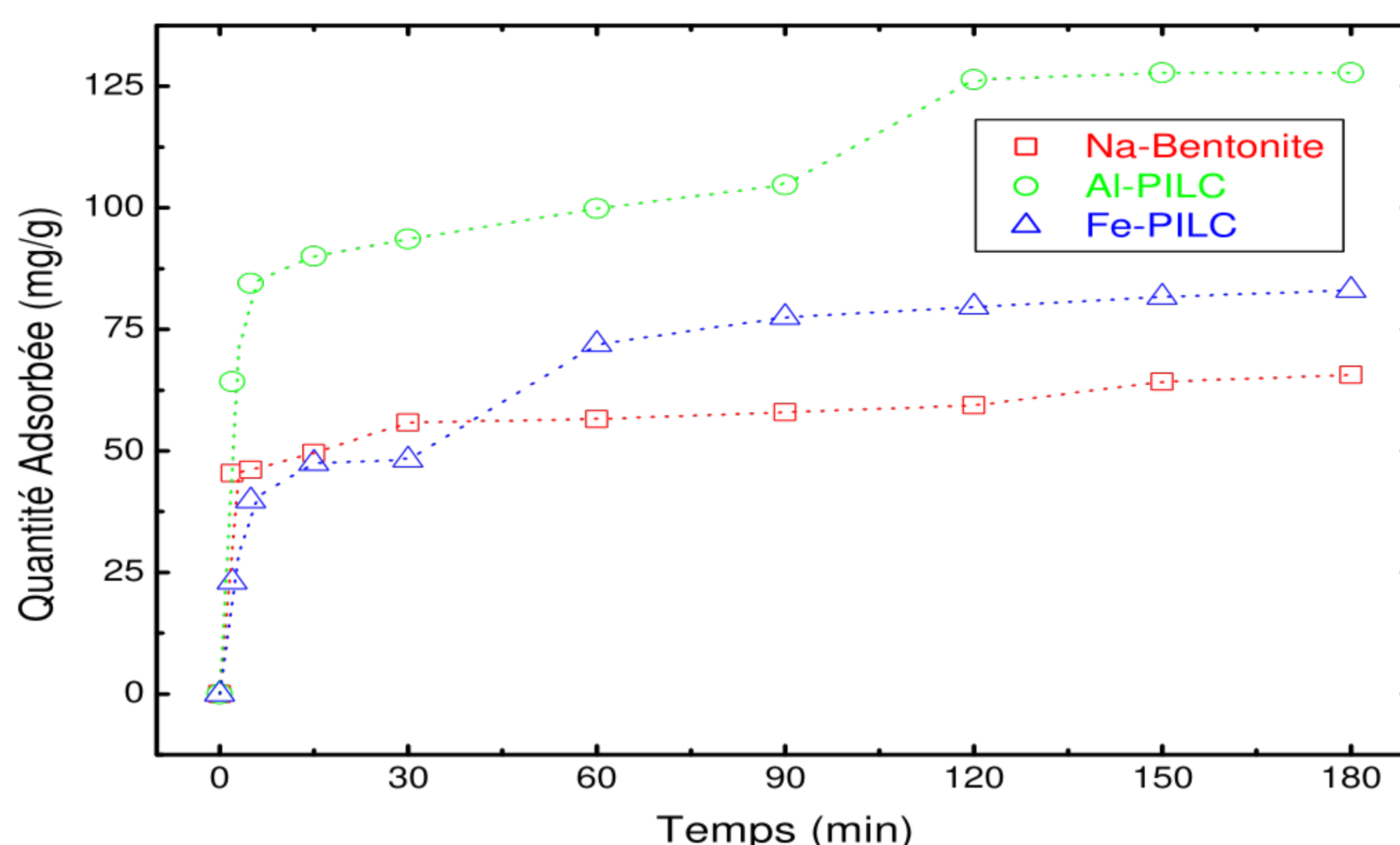


Figure IV.1.2.4: La quantité de dianix rubine adsorbée en fonction du temps ([dianix rubine] = 49.02 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$).

Les courbes de la figure IV.1.2.4 montrent une augmentation de la quantité adsorbée de Dianix rubine en fonction du temps.

Il y'a une apparition d'un palier correspondant à un maximum d'adsorption à 120 minutes pour Al-PILC ($Q_{\max} = 127,76 \text{ mg/g}$). Le même palier apparait à 60 minutes pour Fe-PILC ($Q_{\max} = 83,07 \text{ mg/g}$), la surface de Na-Bentonite est saturée d'après ces résultats à 30 minutes ($Q_{\max} = 65,61 \text{ mg/g}$).

IV.1.2.3. Influence du pH sur l'adsorption du dianix navy et dianix rubine sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC :

À la température ambiante et à différents pH, la concentration de dianix navy est fixée à 46.86 ppm et à 49.02 ppm pour le dianix rubine avec une masse de bentonite égale à 0.01 g.

Les figures IV.1.2.5 et IV.1.2.6 présentent les quantités maximales de dianix navy et dianix rubine adsorbées en fonction du pH.

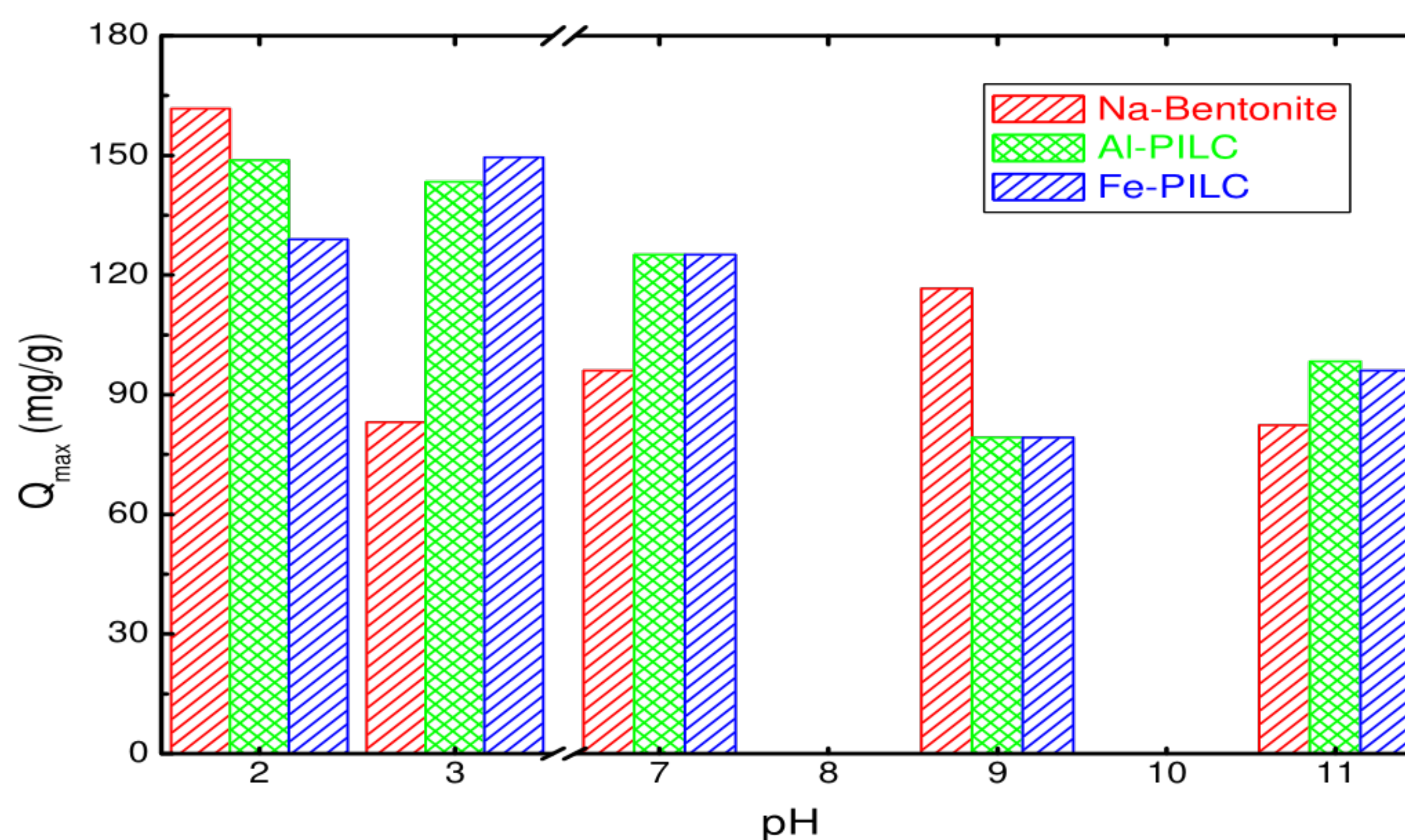


Figure IV.1.2.5: La quantité maximale de Dianix navy adsorbée en fonction du pH
 ([Dianix navy] = 46.86 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01\text{g}$).

L'histogramme montre :

- La quantité maximale de dianix navy adsorbée par Na-Bentonite était obtenue à $\text{pH} = 2$ ($Q_{\text{max}} = 161,72 \text{ mg/g}$).
- La quantité maximale de dianix navy adsorbée par Al-PILC était aussi obtenue à $\text{pH} = 2$ ($Q_{\text{max}} = 148,75 \text{ mg/g}$).
- la quantité maximale de dianix navy adsorbée par Fe-PILC était obtenue à $\text{pH} = 3$ ($Q_{\text{max}} = 149,51 \text{ mg/g}$).

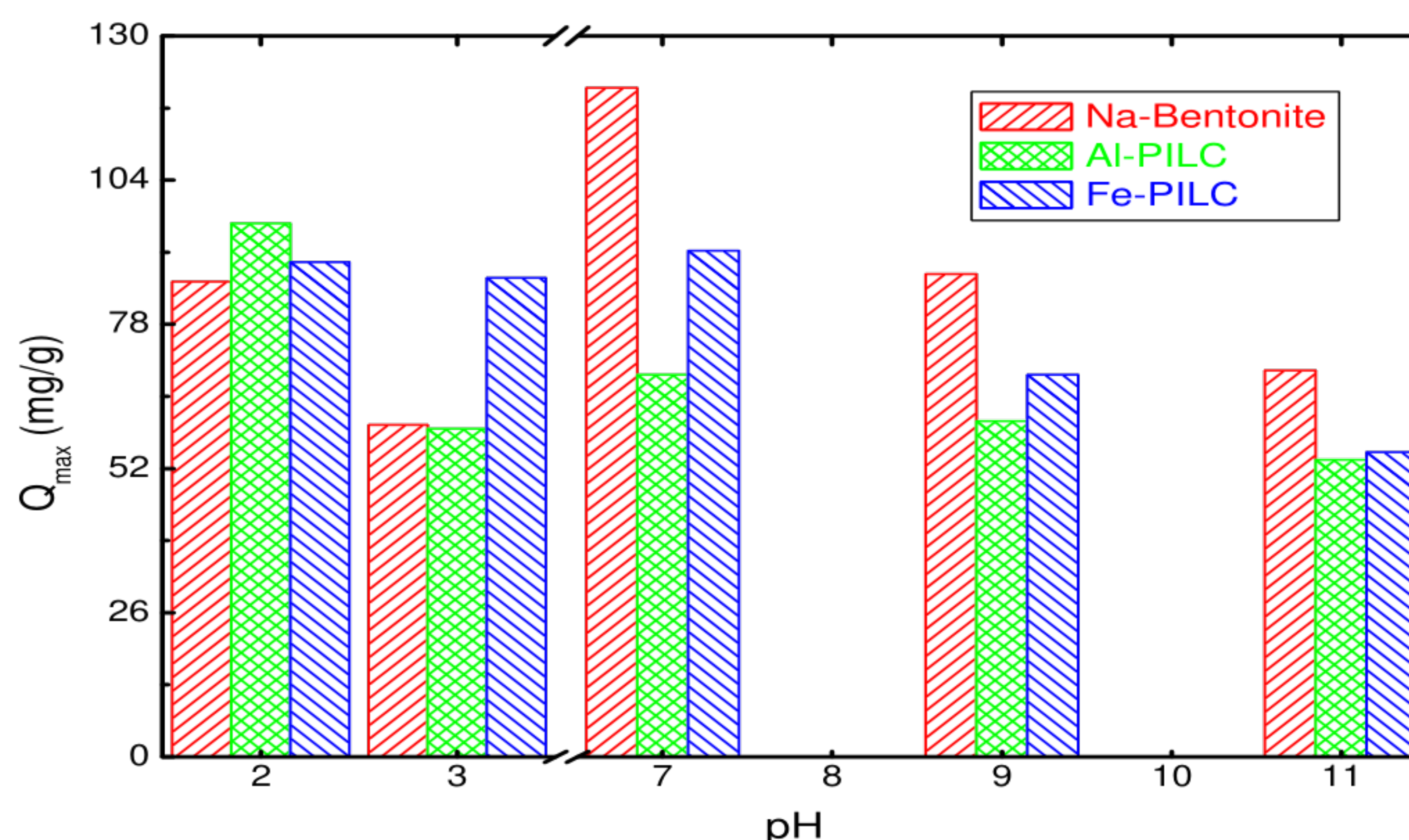


Figure IV.1.2.6: La quantité maximale de Dianix rubine adsorbée en fonction du pH
 ([Dianix rubine] = 37.9 ppm et $m_{\text{bentonite}} = 0.01 \text{ g}$).

L'histogramme montre :

- La quantité maximale de dianix rubine adsorbée par Na-Bentonite était obtenue à pH neutre ($Q_{\text{max}} = 120,62 \text{ mg/g}$).
- La quantité maximale de dianix rubine adsorbée par Al-PILC était obtenue aussi à pH = 2 ($Q_{\text{max}} = 96,17 \text{ mg/g}$).
- la quantité maximale de dianix rubine adsorbée par Fe-PILC était obtenue à pH = 7 ($Q_{\text{max}} = 91,29 \text{ mg/g}$).

IV.1.2.4. Modalisation de la cinétique d'adsorption du dianix navy et dianix rubine :

Pour modéliser la cinétique de sorption des deux colorants industriels par la bentonite purifiée et intercalée, on a utilisé le modèle de pseudo premier ordre et pseudo second ordre:

- **Modèle de pseudo premier ordre :**

On se basant sur l'équation de pseudo premier ordre $\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t$ on trace la courbe de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps qui est représentée dans les figures IV.1.2.7 et IV.1.2.8.

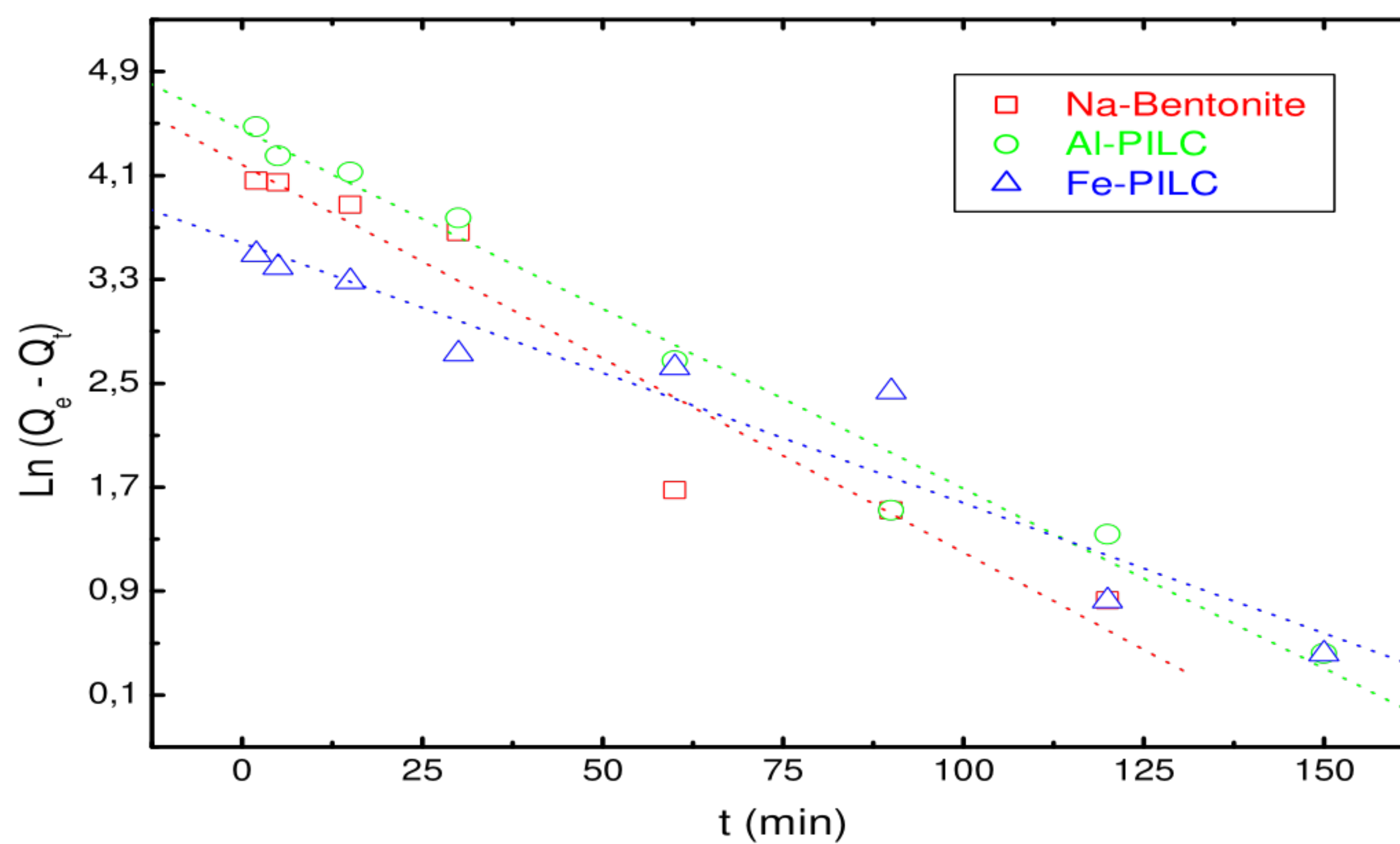


Figure IV.1.2.7: Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC- et Al-PILC, colorant dianix navy.

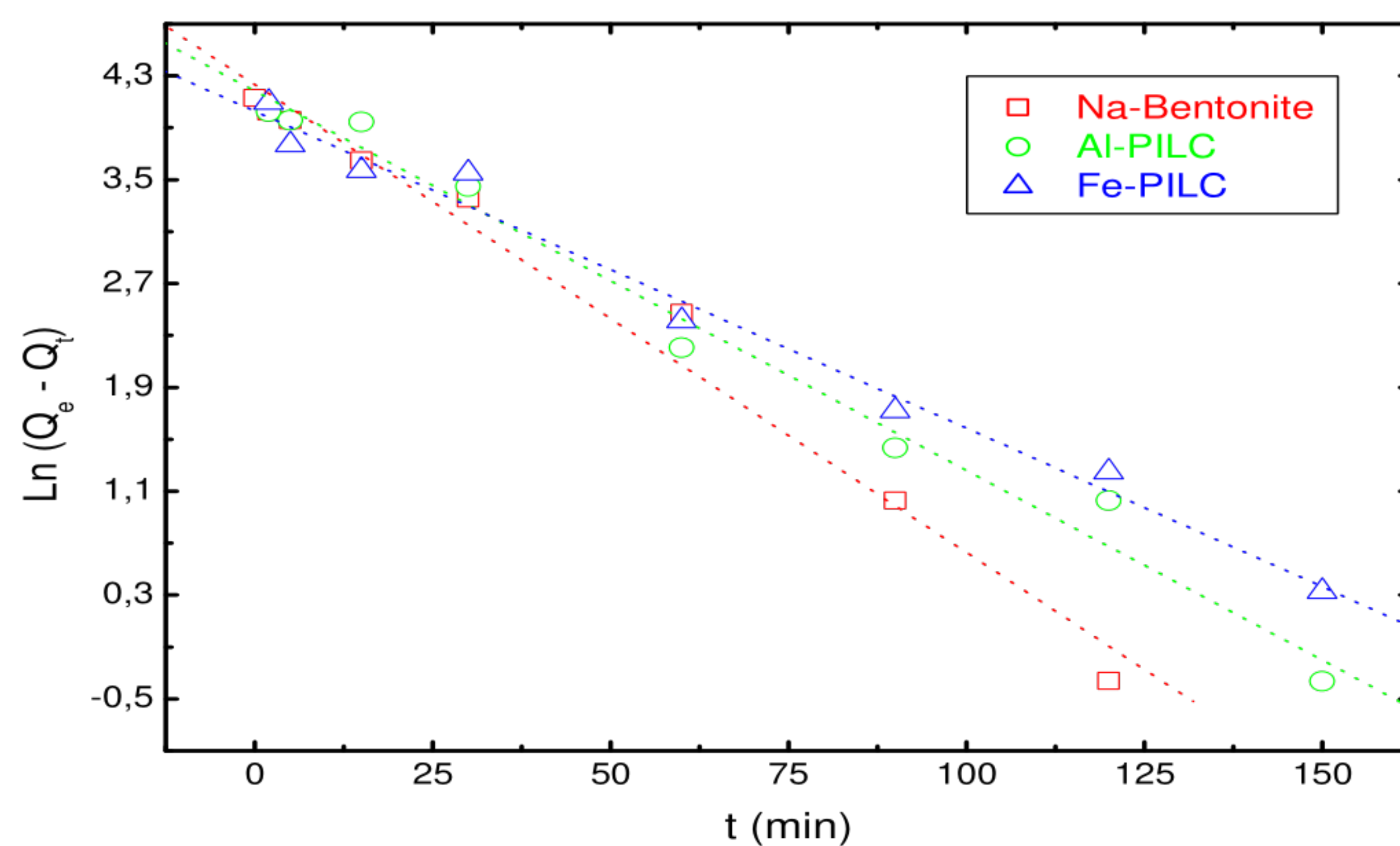


Figure IV.1.2.8: Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC- et Al-PILC, colorant dianix rubine.

• **Modèle pseudo-second ordre :**

On se basant sur l'équation de pseudo second ordre $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$, on représente sur les deux figures IV.1.2.9 et IV.1.2.10 le tracé graphique de t/q_t en fonction du temps.

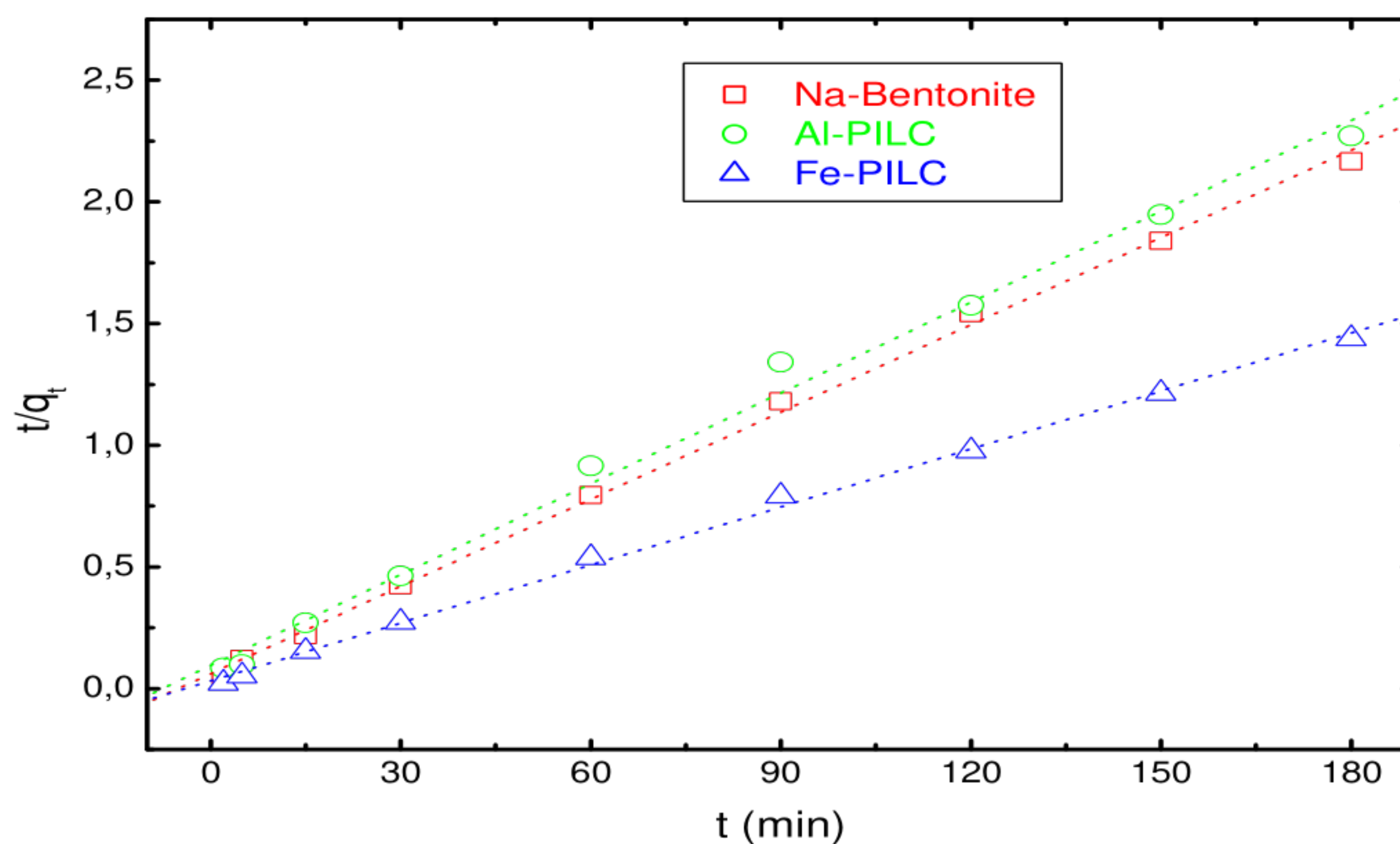


Figure IV.1.2.9: Modèle cinétique du pseudo-second ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC- et Al-PILC, colorant dianix navy.

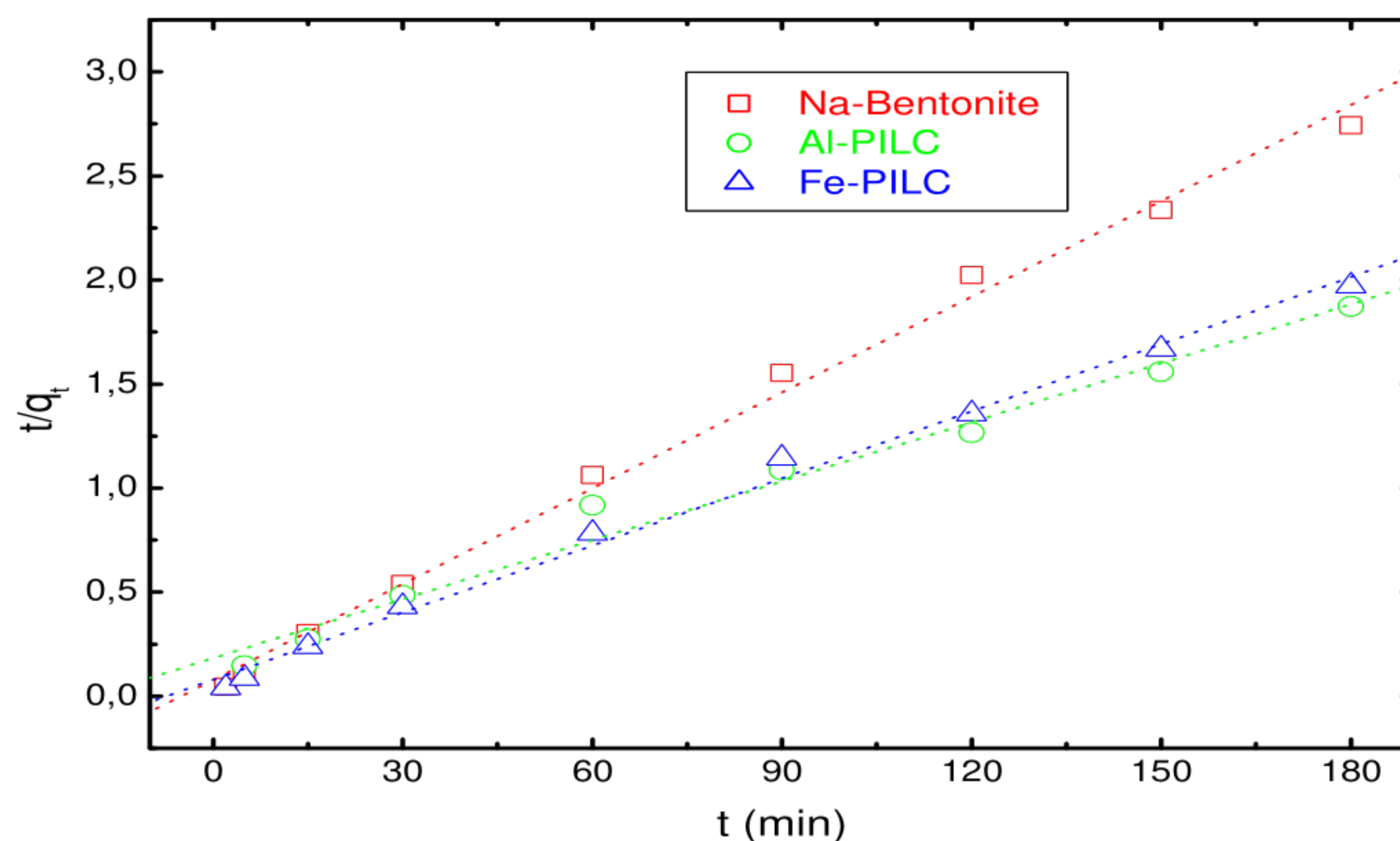


Figure IV.1.2.10: Modèle cinétique du pseudo-second ordre pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC, colorant dianix rubine.

Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier-ordre et pseudo-seconde-ordre pour les deux colorants dianix navy et dianix rubine, sont montrés dans les Tableaux IV.1.2.5 et IV.1.2.6.

Dans ces tableaux, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées et les coefficients de corrélation R^2 .

Tableau IV.1.2.5: Paramètres cinétiques de l'adsorption du Dianix navy sur pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Types de bentonite	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2
Na-Bentonite	0.02986	65.59	0,93839	2.33 E -3	83.68	0.99832
Fe-PILC	0.02005	35 .95	0,92475	1.98 E -3	125.94	0.99788
Al-PILC	0.02766	85.95	0.9821	1.63 E -3	80.38	0.9943

D'après le tableau IV.1.2.5, on remarque que le modèle du pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation de 0,93839 pour Na-Bentonite et 0,92475 pour Fe-PILC et 0.9821 pour Al-PILC cependant, nous constatons que le coefficient de corrélation pour la courbe du modèle pseudo second-ordre est de 0.99832 pour l'argile Na-Bentonite et 0.99788 pour Fe-PILC et 0.9943 pour Al-PILC, donc plus élevé, et beaucoup plus proche de 1, ces valeurs nous permettent de dire que l'adsorption du colorant Dianix navy sur les 3 types d'argile suit une cinétique de pseudo second-ordre.

Tableau IV.1.2.6: Paramètres cinétiques de l'adsorption du Dianix rubine sur pour Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC.

Types de bentonite	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2
Na-Bentonite	0.03604	68.85	0.98307	3.008 E -3	65.18	0.99502
Fe-PILC	0.02444	56.2	0.98749	1.46 E -3	93.02	0.99462
Al-PILC	0.02925	65.65	0.98471	4.86 E - 4	105.93	0.98317

D'après le tableau IV.1.2.6, on remarque que le modèle du pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation de 0.98307 pour Na-Bentonite et 0.98749 pour Fe-PILC et 0.98471 pour Al-PILC cependant, nous constatons que le coefficient de corrélation pour la

courbe du modèle pseudo second-ordre est de 0.99502 pour Na-Bentonite et 0.99462 pour Fe-PILC et 0.98317 pour Al-PILC, donc plus élevé, et beaucoup plus proche de 1, ces valeurs nous permettent de dire que l'adsorption du colorant Dianix rubine sur les 2 types de bentonite Na-Bentonite et Fe-PILC suit une cinétique de pseudo second-ordre et la bentonite Al-PILC suit une cinétique de pseudo premier ordre.

IV.2. Elimination de colorant vert de méthyle sur la bentonite sodée:

IV.2.1. Cinétique d'adsorption de vert de méthyle sue la bentonite de maghnia:

La concentration de vert de méthyle est fixée à 10, 20, 25 et 40 ppm et la masse de la bentonite est variée entre 0.01 et 0.04g.

- **[Vert de méthyle]= 10 ppm :**

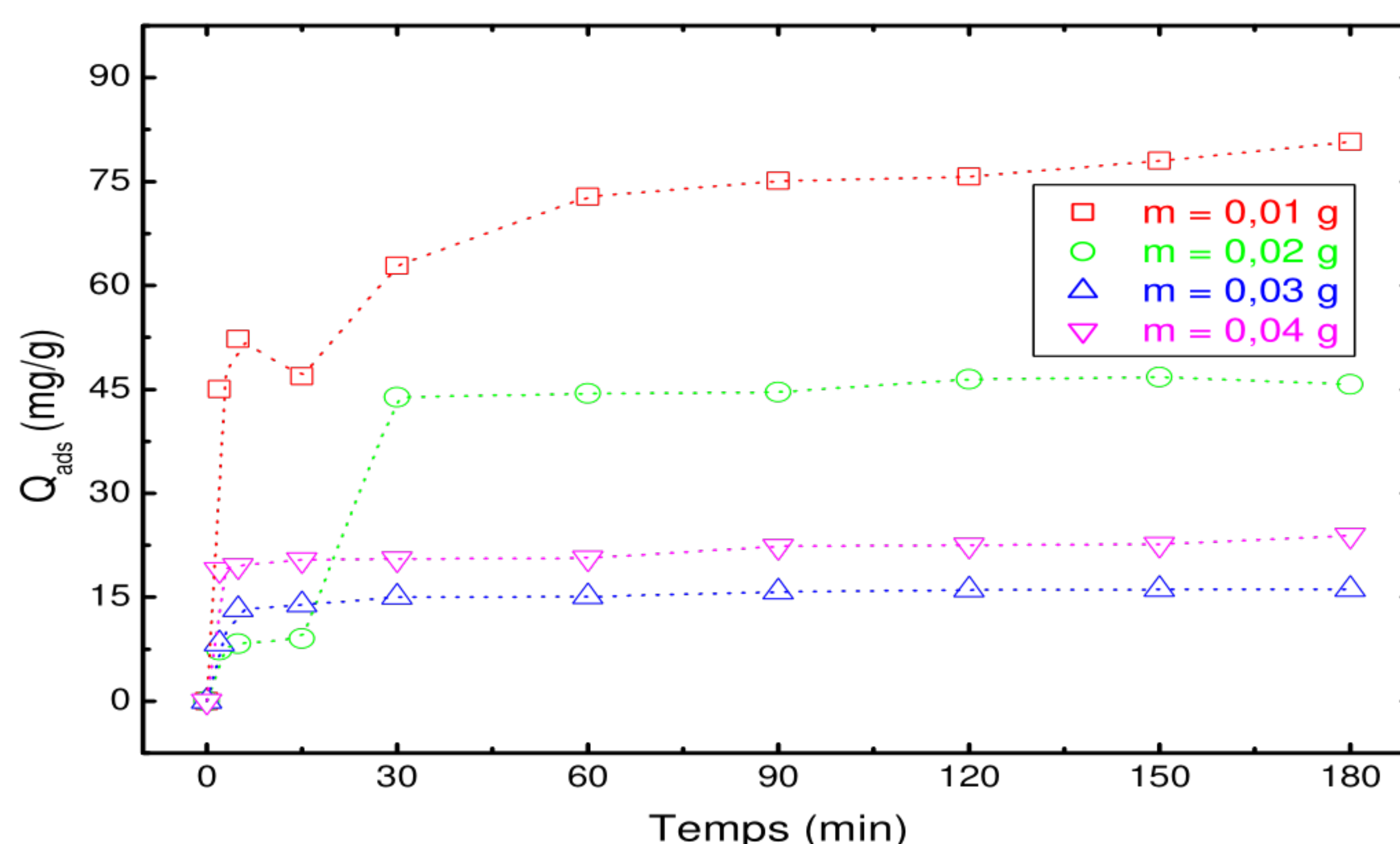


Figure IV.2.1: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps ([vert de méthyle] = 10 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01$ g, 0.02 g, 0.03 g, 0.04 g).

On se basant sur les courbes de la figure IV.2.1, on remarque que la quantité adsorbée de vert de méthyle augmente avec le temps jusqu'à 60 minutes pour la masse 0.01 g de bentonite (avec une meilleur quantité adsorbée de colorant $Q_{\max} = 80.71$ mg/g), et jusqu'à 30 minutes pour la masse 0.02 g, Pour les autres masses, il y a apparition d'un palier, ce qui pourrait signifier une saturation sur la surface de la bentonite dès la cinquième minute.

- [Vert de méthyle] = 20 ppm :

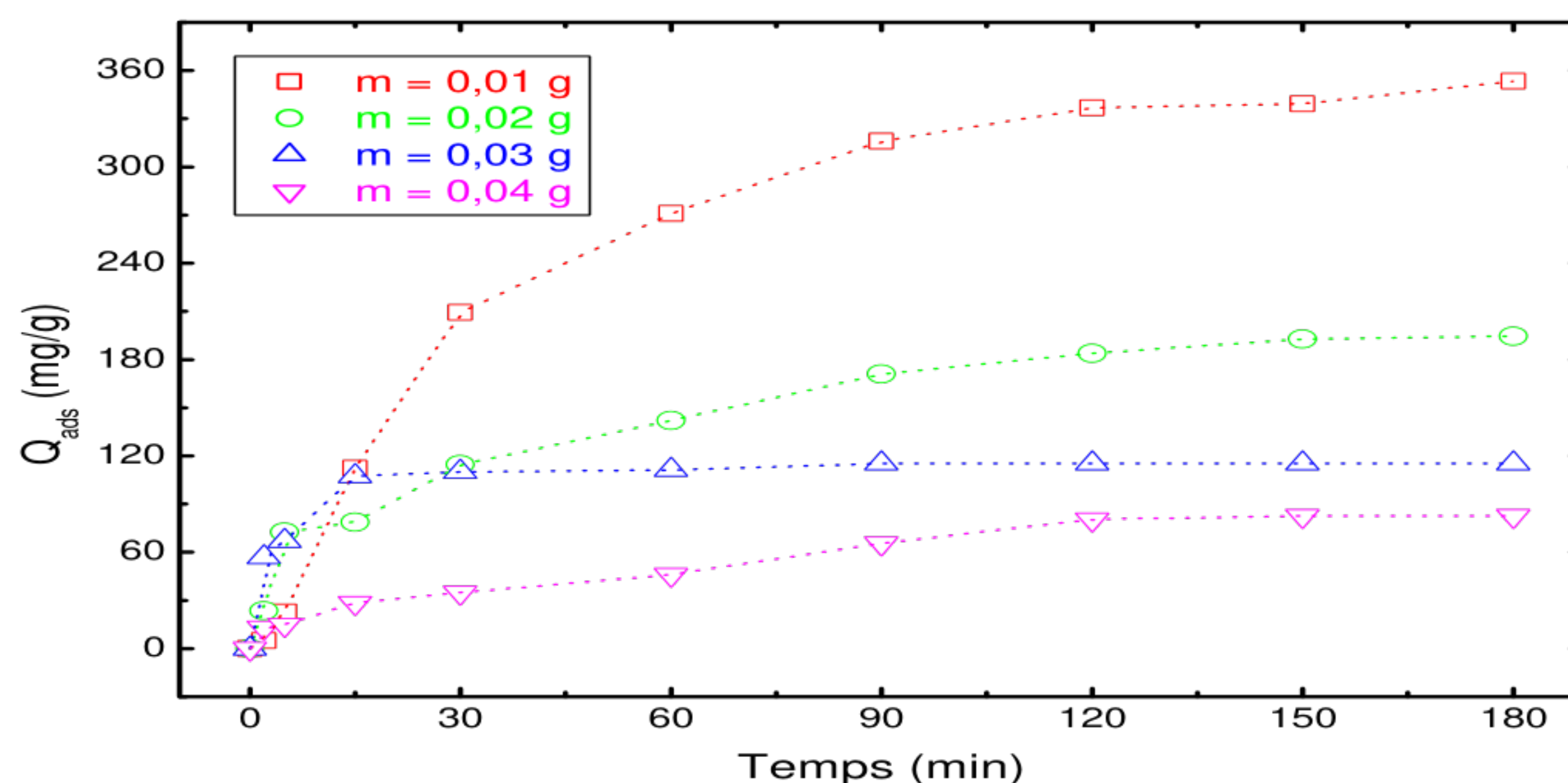


Figure IV.2.2: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 20 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$).

Nous observons une augmentation de La quantité adsorbée de vert de méthyle avec le temps. Il y a apparition d'un palier correspondant à un maximum d'adsorption à partir de 90 minutes pour 0.01 g, 0.02 g, et 0.04 g de bentonite. Pour la masse 0.03 g, le même palier apparait à 30 minutes, avec une meilleure quantité adsorbée pour la masse 0.01 g ($Q_{\text{max}} = 353,32 \text{ mg/g}$).

- [Vert de méthyle] = 25ppm :

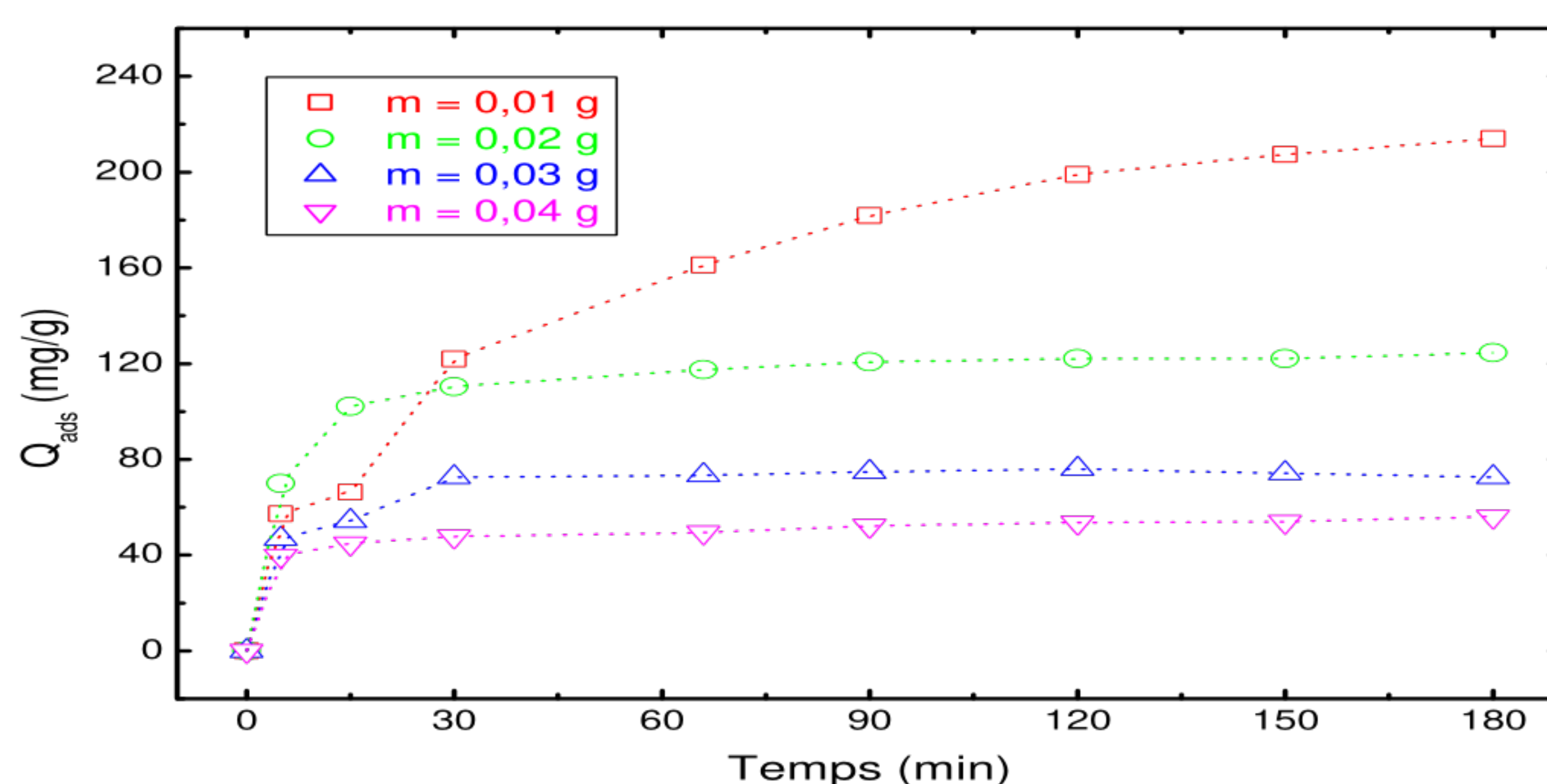


Figure IV.2.3: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 25 ppm et $m_{\text{bentonite de maghnia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$).

Cette étude montre une augmentation dans la quantité adsorbée de vert de méthyle avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 120 minutes ce qui signifie un maximum d'adsorption pour la masse 0.01 g de bentonite (avec une meilleur quantité adsorbée $Q_{\max} = 213,95 \text{ mg/g}$).

Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes pour les deux masses 0.02 g et 0.03 g de bentonite, ce même palier est apparait dès la cinquième minute pour la masse 0.04 g.

- **[Vert de méthyle] = 40ppm :**

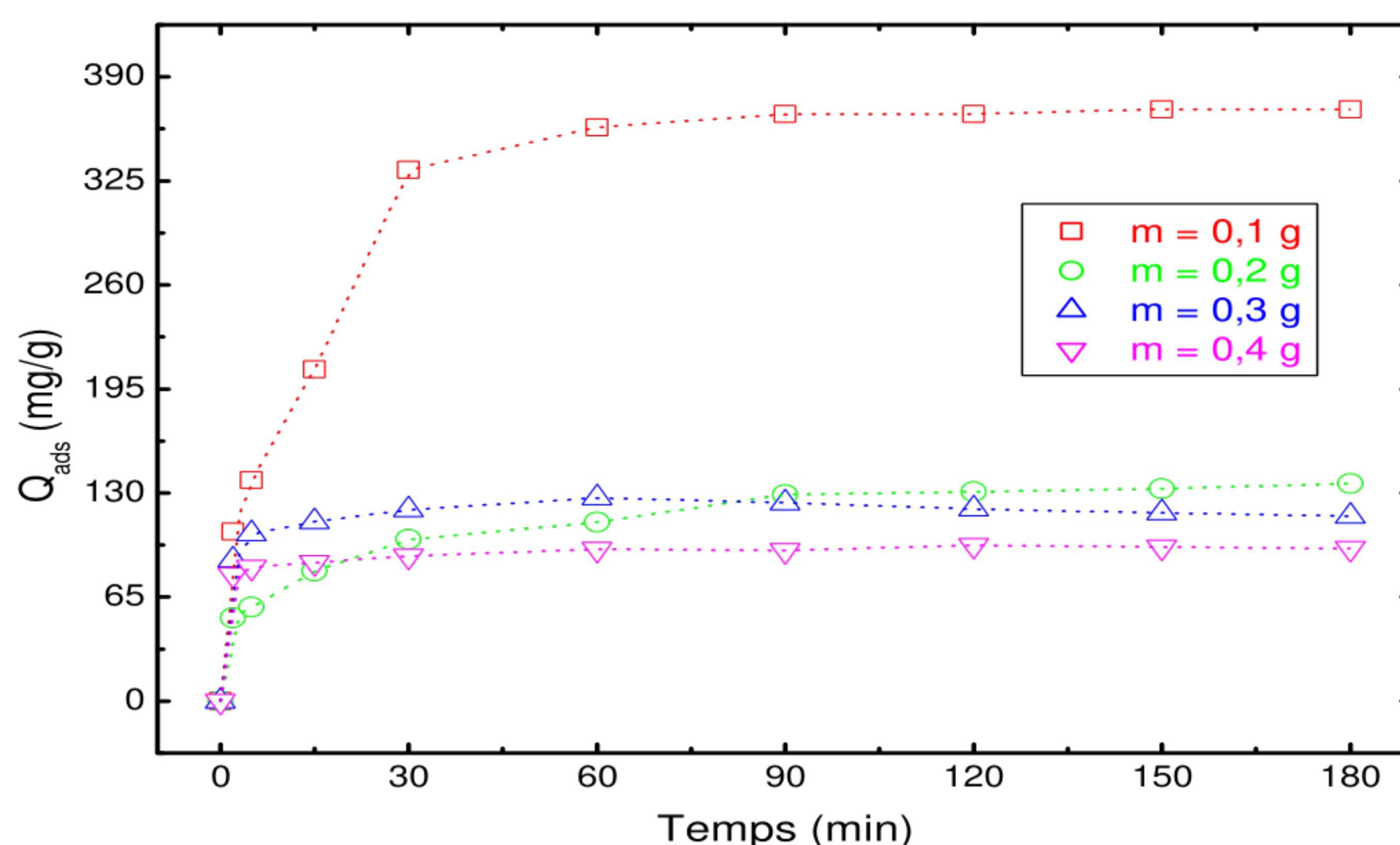


Figure IV.2.4: La quantité de vert de méthyle adsorbée en fonction du temps (avec [vert de méthyle] = 40 ppm et $m_{\text{bentonite de magnésia}} = 0.01 \text{ g}, 0.02 \text{ g}, 0.03 \text{ g}, 0.04 \text{ g}$).

Ces courbes montrent que la quantité adsorbée augmente avec le temps, elle atteint un maximum d'adsorption représenté par un palier à partir de 60 minutes pour la masse 0.01 g de bentonite, avec une meilleure quantité adsorbée ($Q_{\max} = 369,74 \text{ mg/g}$).

L'apparition de ce palier pour la masse 0.02 g n'est qu'à 120 minutes, et à 5 minutes pour les masses 0.03 g et 0.04 g.

IV.2.2. Influence du pH sur l'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite de magnésia:

À 25°C et à différents pH, la concentration de vert de méthyle est fixée à 20 ppm avec une masse de bentonite égale à 0.01 g.

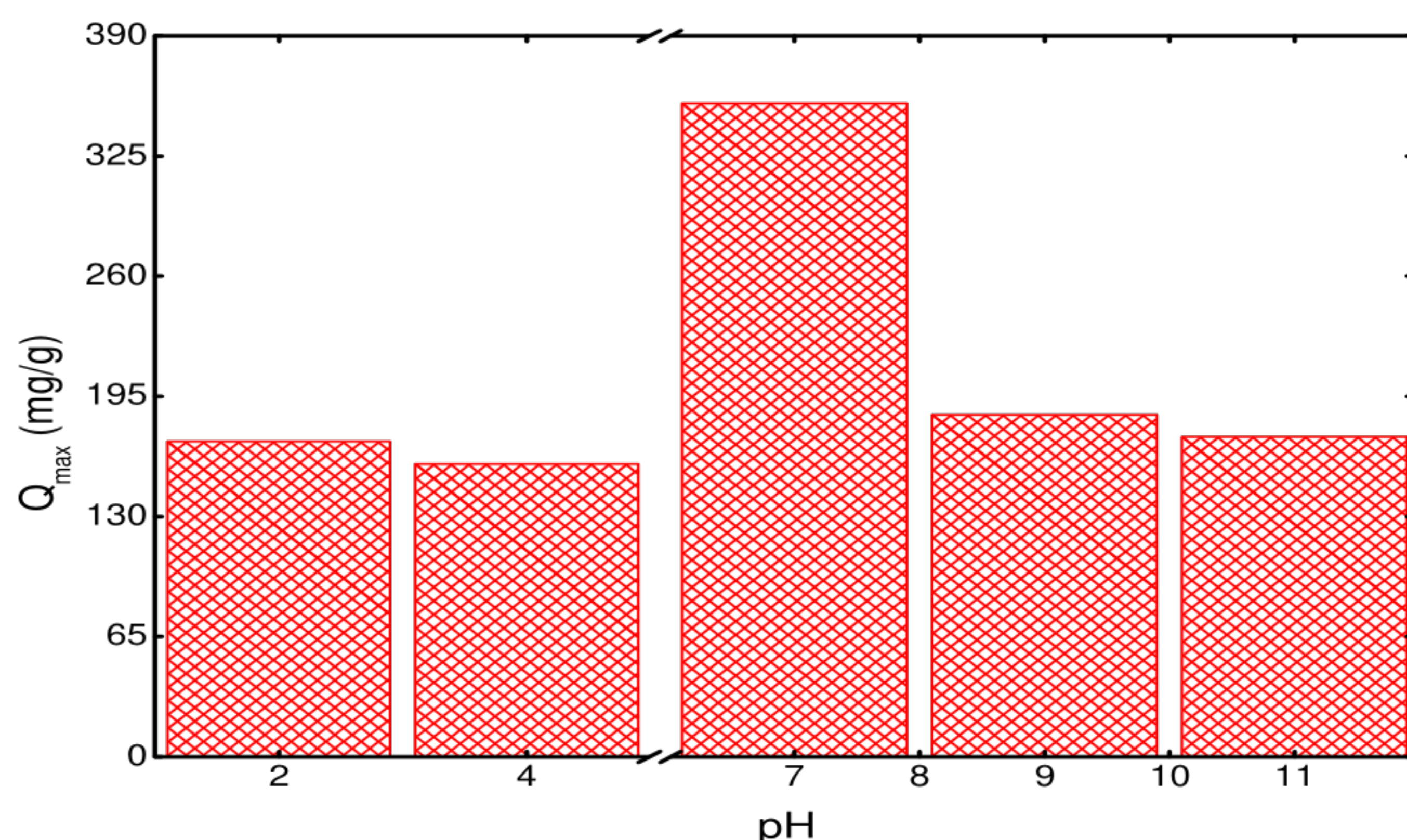


Figure IV.2.5: L'effet du pH sur la quantité adsorbée de vert de méthyle sur la bentonite de maghnia.

- L'histogramme montre un taux d'adsorption important pour le pH neutre $Q_{\max} = 353,32$ mg/g.

IV.2.3. Le point de zéro charge PZC de la bentonite purifiée :

Selon Bloger, le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point isoélectrique « (Iso Electric for the surface) ou point de charge nulle « PCN ou PZC (point of Zero Charge) », défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement. Enfin, la charge nette se définit grâce au pH de la solution aqueuse dans laquelle la surface métallique existe, dans un état électriquement neutre (c'est-à-dire $[M-OH^{2+} \text{ surf}] = [M-O^- \text{ surf}]$) et au PZC.

- Si $pH < PZC$ alors la charge nette est positive
- Si $pH > PZC$ alors la charge nette est négative

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de KNO_3 (0.01M) de volume 20 ml, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO_3 est fixe, on additionne 0.1 g de l'argile purifiée. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté [182].

La figure IV.2.6 montre l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon au PZC de notre matériau il est de 6.22, ainsi pour des pH supérieur, la surface

est chargée négativement. Alors que, pour pH inférieure à 6.22 la surface est chargée positivement ; nous constatons alors que l'adsorption du vert de méthyle est plus favorisé a des pH basique.

*Le vert de méthyle présente une structure cationique ce qui explique la forte adsorption de ce colorant sur la surface de l'argile chargée négativement à des pH basique.

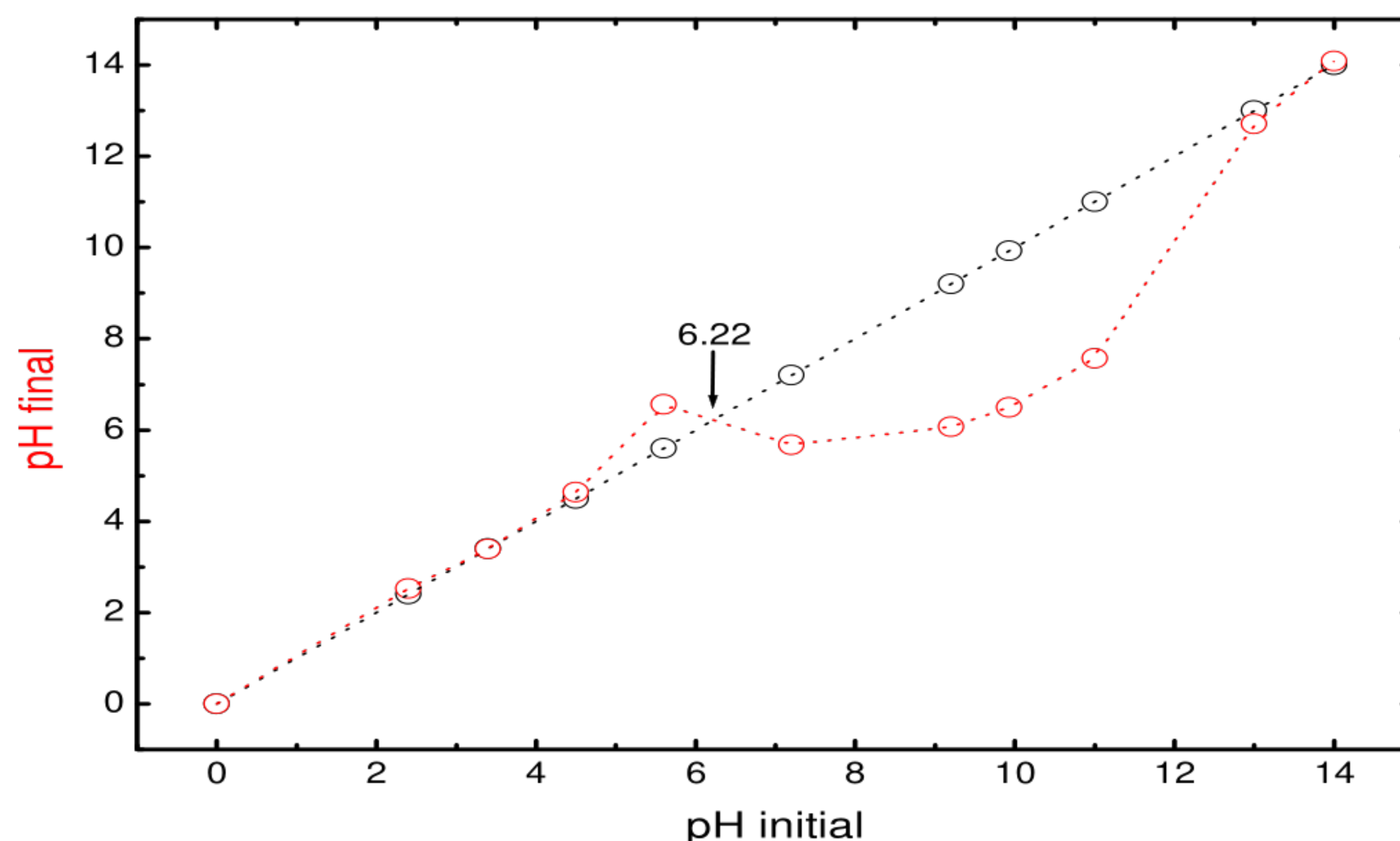


Figure IV.2.6: détermination du point de charge nulle de la bentonite de maghnia.

IV.2.4. Modèles cinétiques :

Deux modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption de vert de méthyle par la bentonite de maghnia : Modèle cinétique pseudo premier ordre (Figure IV.2.7) et modèle cinétique pseudo-second ordre (Figure IV.2.8).

- **Modèle pseudo-premier ordre :**

En se référant à l'équation du pseudo –premier ordre :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln (q_e) - k_1 t$$

On trace $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps qui est représentée dans la figure IV.2.7

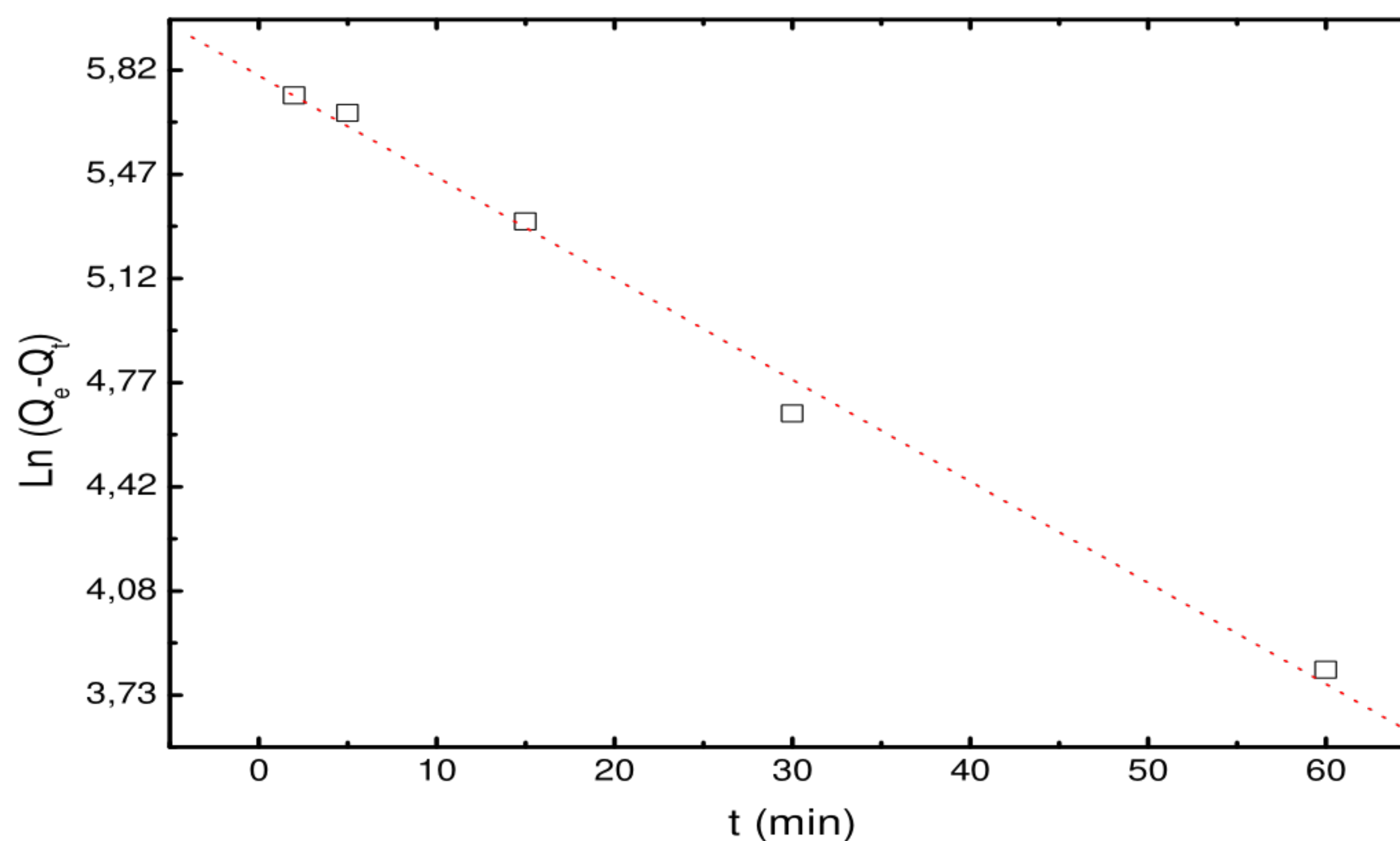


Figure IV.2.7: Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour la bentonite de maghnia.

• **Modèle pseudo-second ordre :**

En se basant sur l'équation linéaire de pseudo-second ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

On trace la courbe t/q_t en fonction du temps, on observe la courbe linéaire obtenue dans la figure IV.2.8.

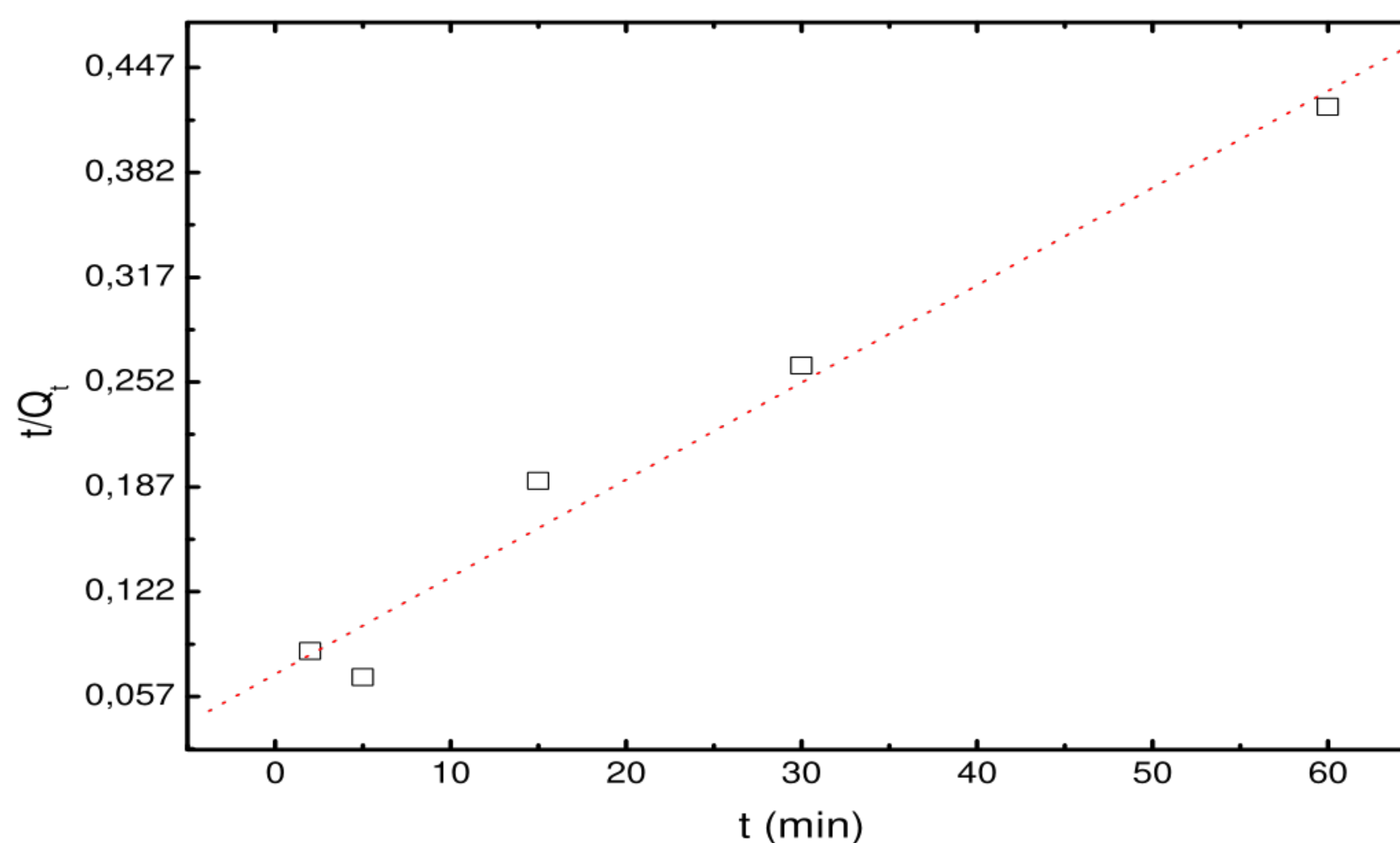


Figure IV.2.8: Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour la bentonite de maghnia.

Les valeurs des paramètres cinétiques et les coefficients de corrélation, déterminés à partir des deux modèles, pseudo premier ordre et second ordre sont regroupés dans le tableau IV.2.1

Tableau IV.2.1: Paramètres cinétiques de l'adsorption du vert de méthyle la bentonite de maghnia.

Types de bentonite	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2	q_e (mg/g)	R^2
Bentonite de maghnia	0,03411	332.81	0.99331	5.13 E-4	165.83	0,97499

Ces modèles cinétiques ont été appliqués dans le but de spécifier le mécanisme d'adsorption de ce colorant. D'après les résultats représentés sur le tableau on constate que l'adsorption de vert de méthyle par la bentonite de maghnia s'accorde avec le modèle cinétique pseudo-premier ordre puisque le coefficient de corrélation pour la courbe du modèle pseudo premier-ordre est de 0.99331, donc plus élevé, et beaucoup plus proche de 1.

IV.2.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Les modèles mathématiques choisis pour représenter l'isotherme d'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia, sont ceux de : Langmuir ; Frenlich ; Elovich ; Temkin ; Dubinin-Radushkevich qui ont été décrits dans le chapitre I. les transformations linéaires de ces modèles sont représentées dans les figures IV.2.9- IV.2.13.

- **Isotherme de Langmuir :**

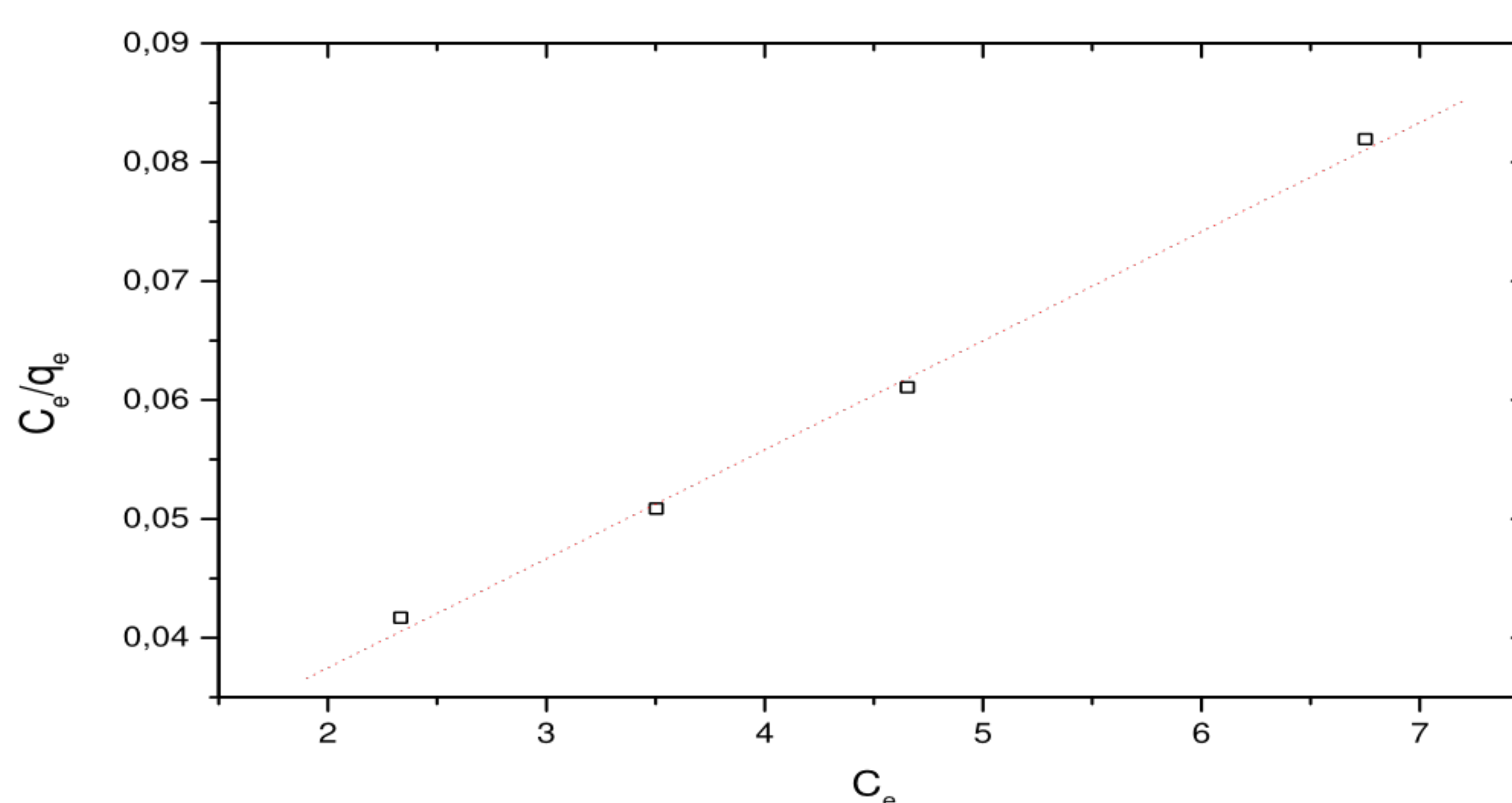


Figure IV.2.9: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia.

- **Isotherme de Freundlich :**

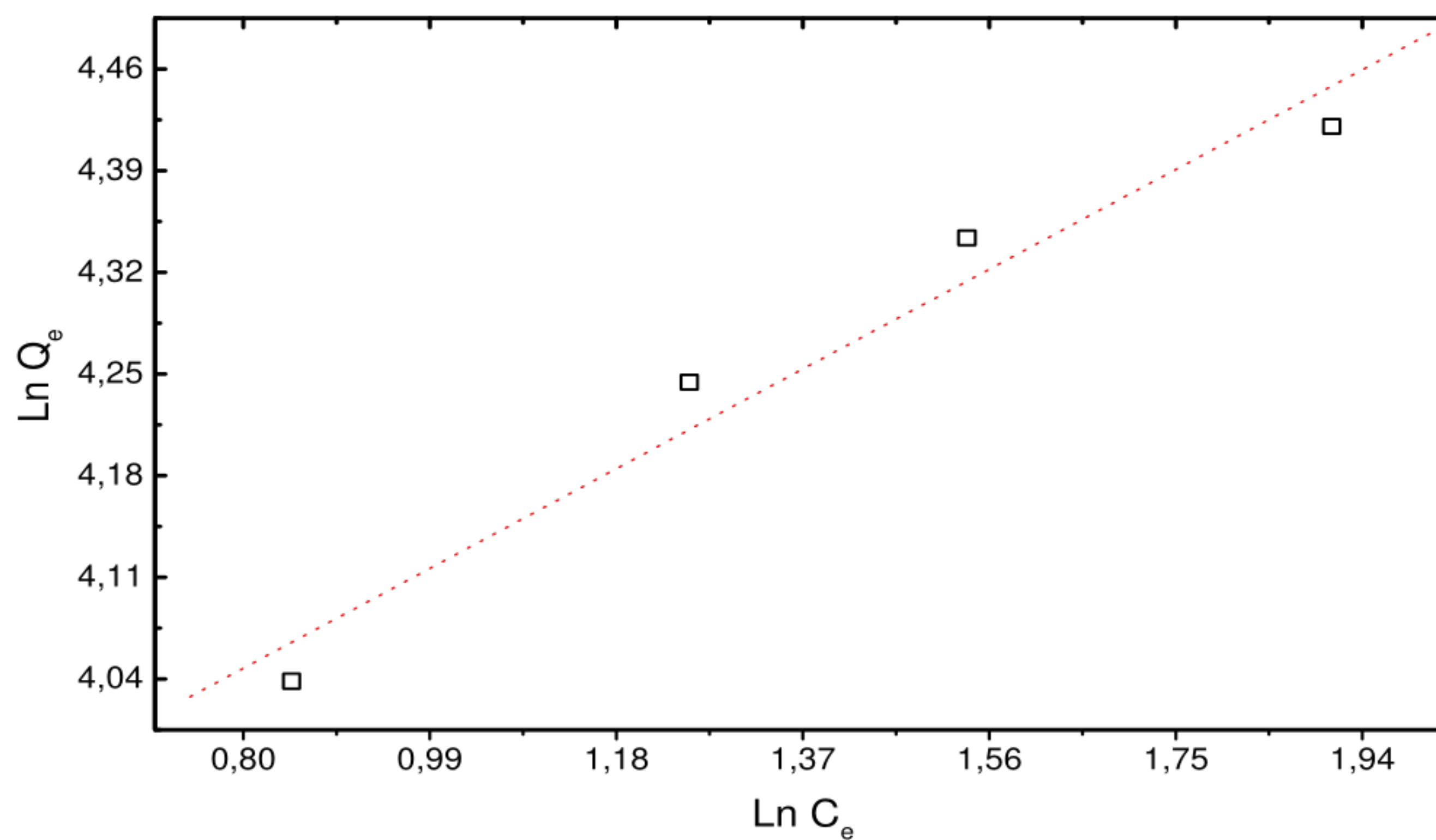


Figure IV.2.10: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de magnesia.

- **Isotherme d'Elovich :**

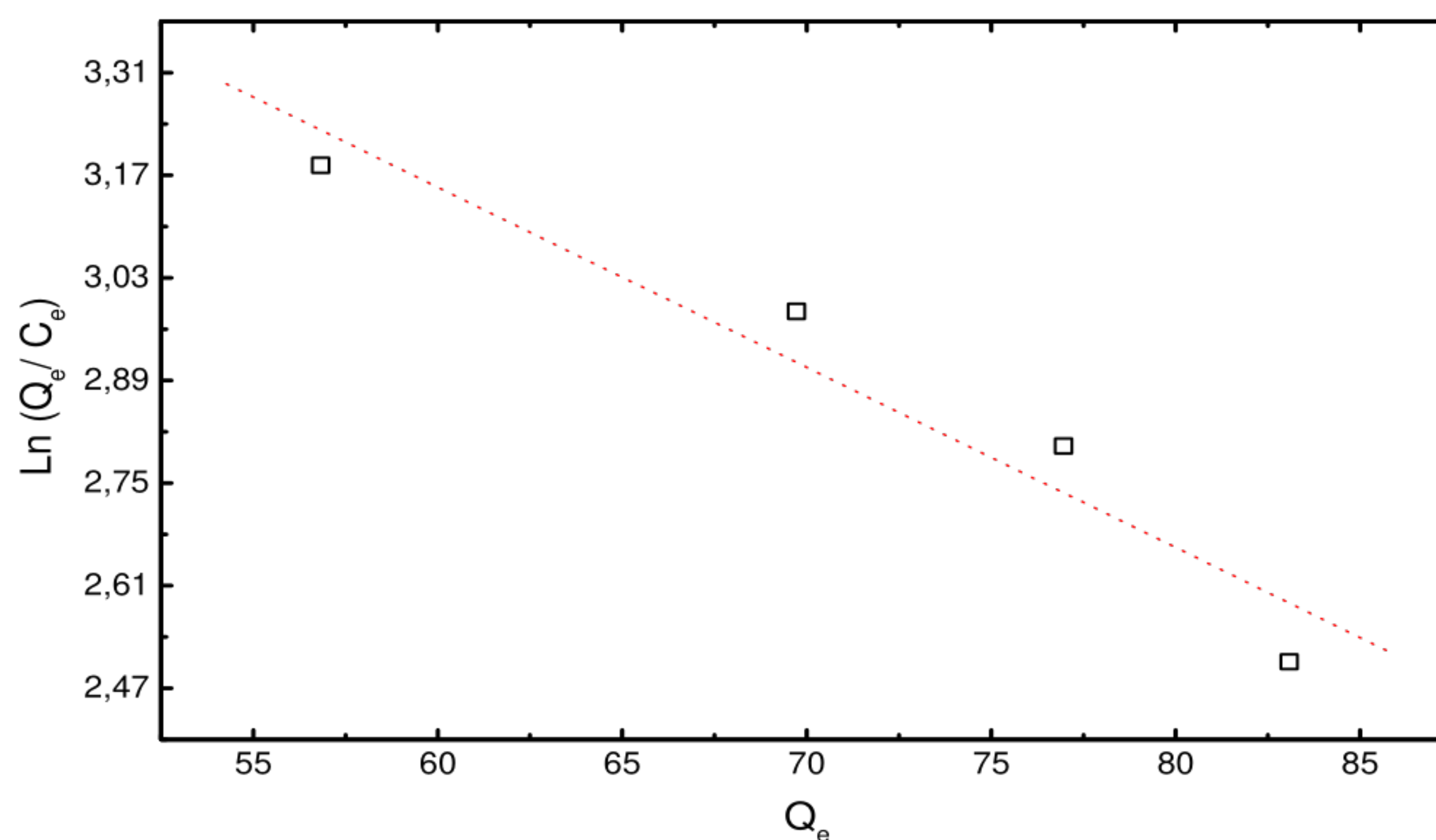


Figure IV.2.11: Isotherme d'Elovich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de magnesia.

- **Isotherme de Temkin :**

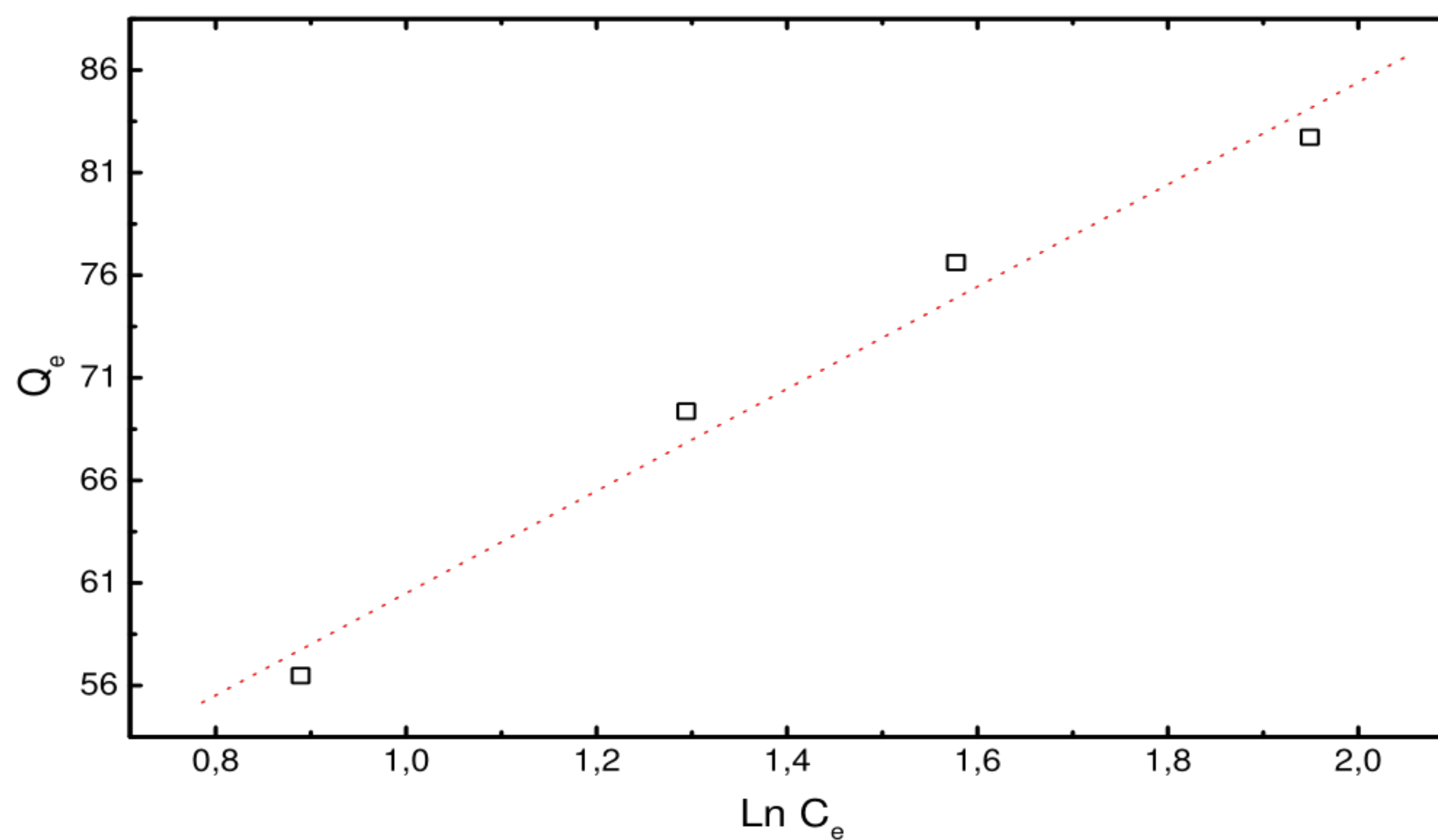


Figure IV.2.12: Isotherme de Temkin pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia.

- **Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) :**

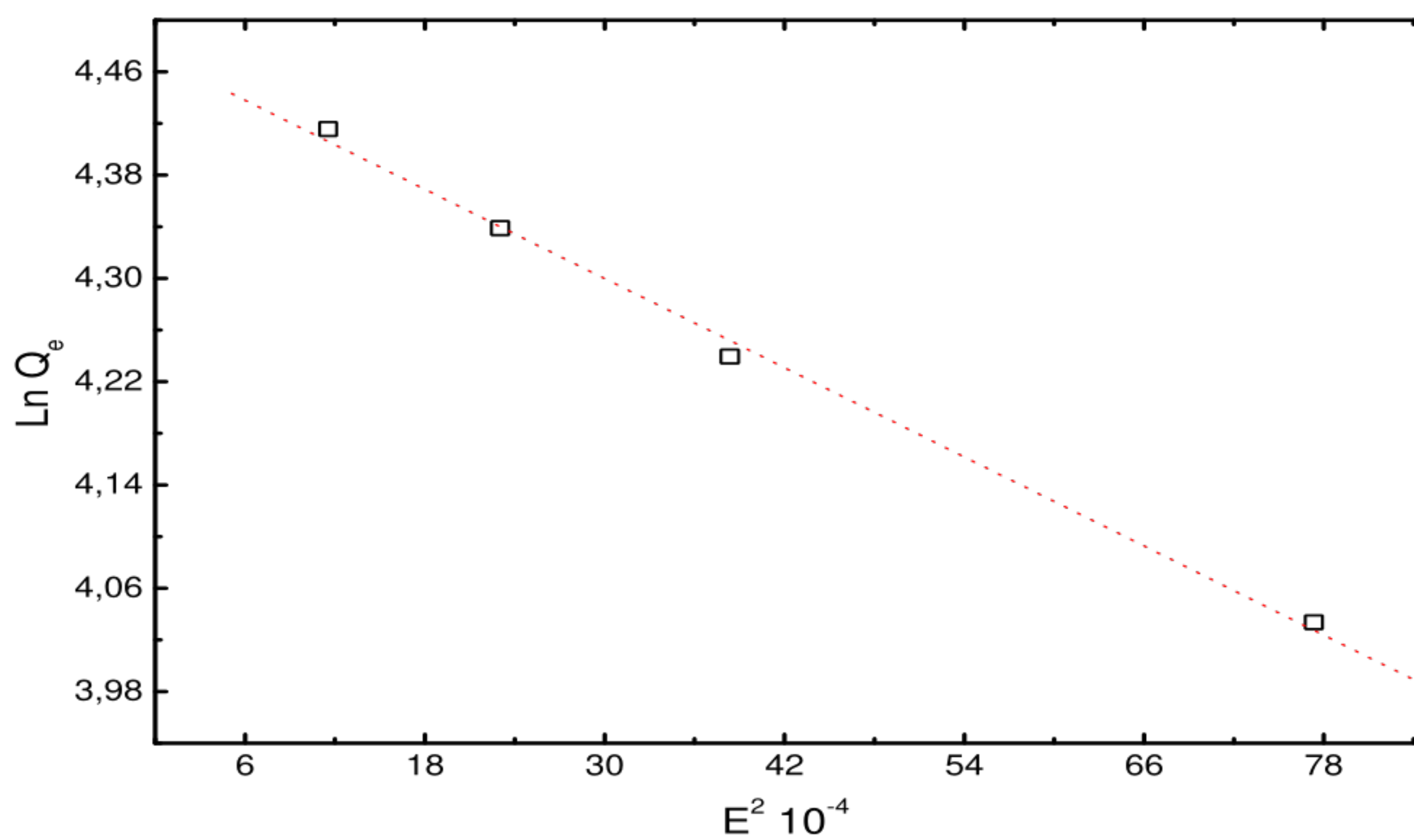


Figure IV.2.13: Isotherme de Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia.

Tableau IV.2.2: Paramètres de Langmuir ; Frenlich ; Elovich ; Temkin ; Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du vert de méthyle sur la bentonite de maghnia.

Bentonite de maghnia	Types d'isothermes														
	Langmuir			Frendlich			Elovich			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
	R ²	q _m	b	R ²	1/n	K	R ²	qm	Ke	R ²	Kt	Bt	R ²	KD	qm
	0,9912	48,75	2,32	0,9584	0,36	42,64	0,92887	40,68	2,48	0,97685	4,34	99,42	0,99652	5,75 E-7	87,57

D'après les résultats obtenus par la linéarisation et après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir ; Freundlich ; Elovich ; Temkin ; Dubinin-Radushkevich), on remarque que le modèle de Dubinin-Radushkevich possède un coefficient de corrélation plus important comparativement aux autres modèles d'adsorption qui égal à $R^2 = 0,99652$, alors c'est le modèle le plus adapté pour décrire nos résultats expérimentaux.

- **Etude comparative :**

Nous présentons à travers les figures IV.1 et IV.2 une comparaison des résultats de l'adsorption du vert de méthyle, Dianix rubine et dianix navy sur les différents adsorbants en fonction de divers paramètres (masse de l'adsorbant, concentration de l'adsorbat, température et pH).

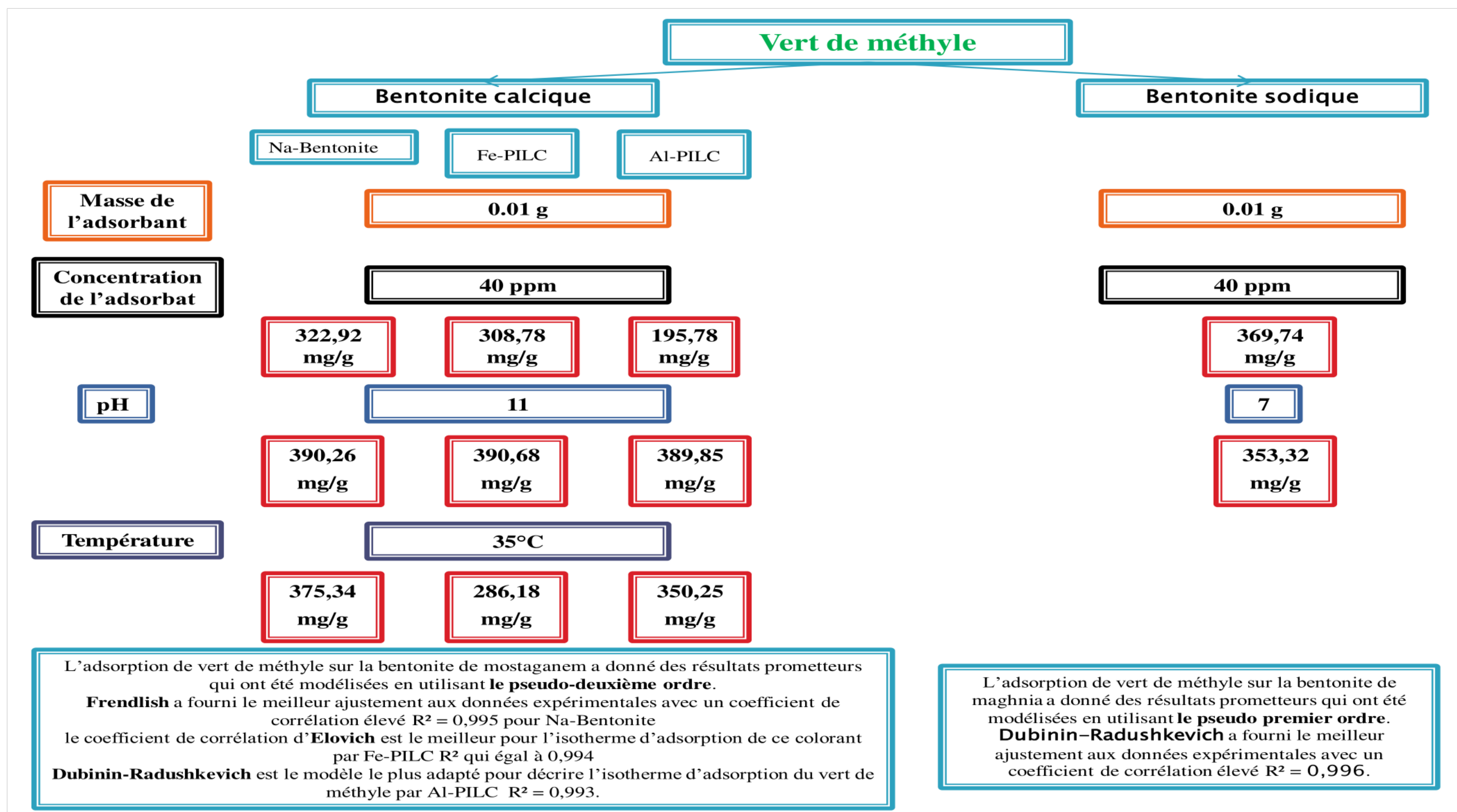


Figure IV.2.14 : Organigramme récapitulatif des meilleurs résultats de l'adsorption de vert de méthyle sur la bentonite calcique (bentonite de mostaganem) et la bentonite sodique (bentonite de maghnia).

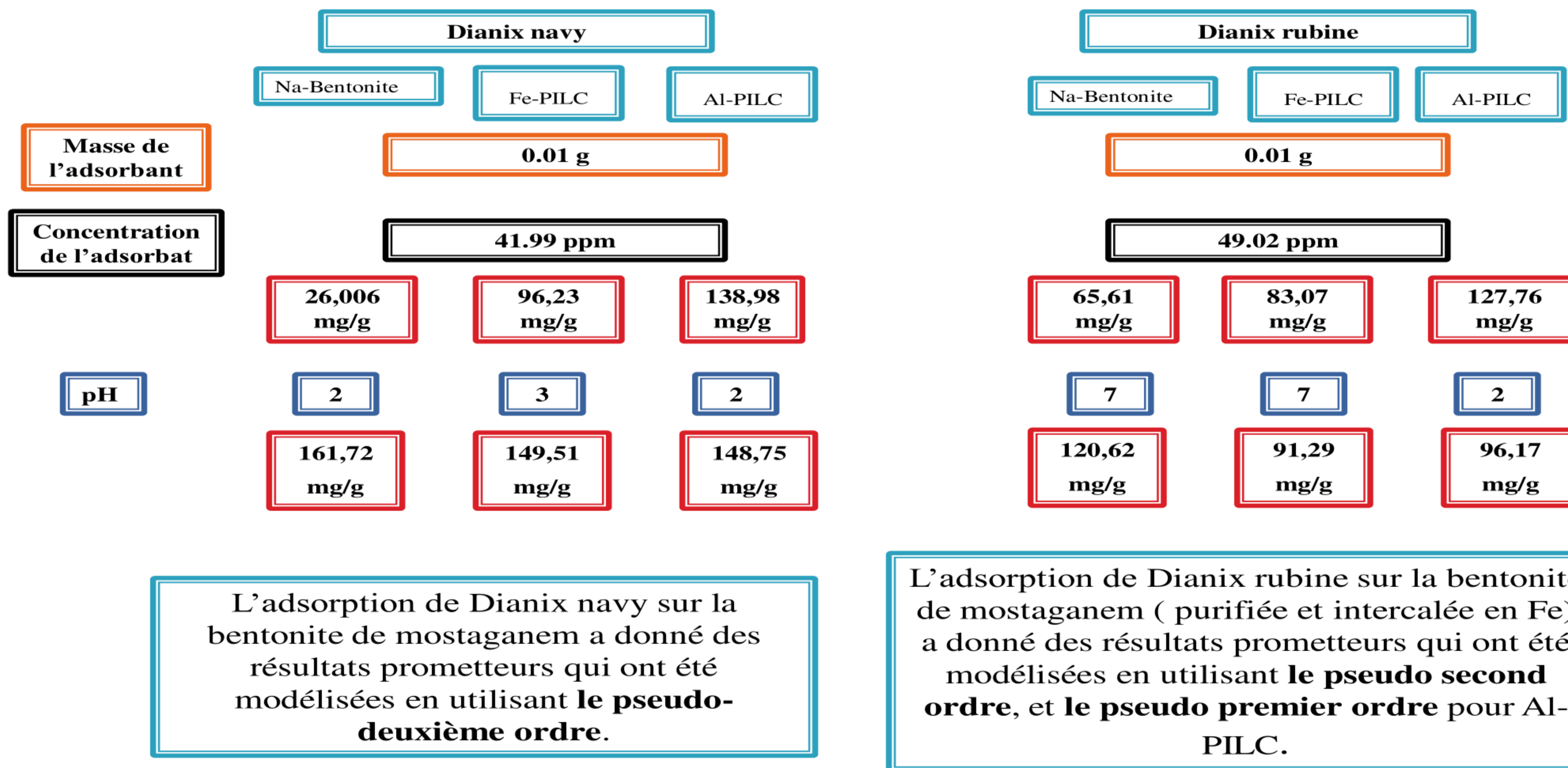


Figure IV.2.15 : Organigramme récapitulatif des meilleurs résultats de l'adsorption de dianix rubine et dianix navy sur la bentonite de mostaganem sodée et intercalée par Fe et Al.

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente étude avait pour objectif, la caractérisation physicochimique de quelques argiles naturelles algériennes et de leur valorisation dans l'élimination des polluants organiques à partir des solutions aqueuses ; Il nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques de ces argiles naturelles et modifiées et sur la nature des interactions qui s'établissent entre les colorants et les argiles, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale du soluté, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température.

Les argiles modifiées sont des matériaux en plein développement, particulièrement intéressants en raison de l'amélioration de leurs propriétés physicochimiques, et de leur intérêt dans le domaine de l'adsorption ; Etant donné le vif intérêt porté à ces matériaux ces dernières années, nous nous sommes intéressés à l'élimination de trois colorants : le vert de méthyle, Dianix rubine et Dianix navy, par la bentonite de Maghnia purifiée et sodée et la bentonite de Mostaganem modifiée par des cations métalliques (tel que le fer et l'aluminium).

La bentonite à l'état brute contient un certain nombre d'impuretés (quartz, carbonates etc.) elle a d'abord subi une purification par les méthodes classiques de traitement, puis homogénéisée par échange ionique avec du chlorure de sodium.

Nous avons dans un premier lieu caractérisé la bentonite avant et après purification et échange au sodium par les méthodes classiques de caractérisation DRX, IRTF, MEB, EDX. Les différentes analyses ont permis de confirmer les résultats suivants :

- Les analyses chimiques montrent que le sol argileux est constitué d'une forte présence de silicium pour les argiles modifiées due à la présence majoritaire du Quartz.
- La bentonite calcique de mostaganem présente une bonne surface spécifique à l'état brute 11.22 m²/g, elle augmente après la sodification à 45.63 m²/g cette augmentation fait preuve qu'il y a une bonne purification, et une bonne intercalation aussi puisque elle augmente encore beaucoup plus à 78.19 et 88.53 m²/g après modification par Fe et par Al respectivement, nous avons constaté une augmentation des propriétés de surface (porosité), de la surface spécifique et du volume poreux qui est prouvé par l'augmentation de l'espace interfoliaire d_{001} .
- La bentonite naturelle Algérienne utilisée dans cette étude a été trouvée être un adsorbant efficace et à faible coût pour l'adsorption des colorants (vert de méthyle, dianix rubine et dianix navy) à partir des solutions aqueuses.
- Les efficacités du traitement d'adsorption des colorants sont variables selon les matériaux adsorbants testés.
- L'adsorption est fortement dépendante de la concentration de l'adsorbat, de la masse de l'adsorbant, du pH de la solution, et de la température.

- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
- La quantité adsorbée par gramme de solide diminue avec l'augmentation de la quantité de l'adsorbant.
- La meilleure adsorption se fait à pH basique pour le vert de méthyle sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC ($Q_{\max} = 390.26, 390.68$ et 389.85 mg/g respectivement) et à pH neutre sur la bentonite de maghnia ($Q_{\max} = 353.32$ mg/g).
- Les colorants industriels dianix navy et dianix rubine sont bien adsorbés à différents pH, l'adsorption du dianix navy donne de bons résultats à pH acide ($Q_{\max} = 161.72, 149.51$ et 148.75 mg/g sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC respectivement), en parallèle l'adsorption du dianix rubine été maximale à pH neutre sur Na-Bentonite et Fe-PILC ($Q_{\max} = 120.62, 91.29$ mg/g respectivement) et à pH acide sur Al-PILC ($Q_{\max} = 96.17$ mg/g).
- La meilleure température qui favorise l'adsorption du vert de méthyle été à 35°C (les meilleures quantités adsorbées sur Na-Bentonite, Fe-PILC et Al-PILC sont respectivement $375.34, 286.18$ et 350.25 mg/g).
- L'adsorption du vert de méthyle est contrôlée par un processus endothermique, et elle est de type physique.
- Les isothermes d'adsorption du colorant vert de méthyle sur Na-bentonite sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich, et par le modèle d'Elovich sur Fe-PILC et Dubinin-Radushkevich est le modèle le plus adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption du vert de méthyle par Al-PILC,
- Dubinin-Radushkevich a fourni le meilleur ajustement aux données expérimentales pour la bentonite de maghnia.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption pour le vert de méthyle sur la bentonite de mostaganem a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre, et le modèle de pseudo premier ordre pour la bentonite de maghnia, le dianix navy et le dianix rubine suit le modèle de pseudo second ordre sur les différents types de bentonite, sauf le dianix rubine qui suit le modèle de pseudo premier ordre sur Al-PILC.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives pour d'autres types de colorants (anioniques, non ioniques, et azoïques) avec d'autres types d'argiles modifiées.

Les perspectives à long terme sont:

- d'une part, la mise au point de procédé type POA (procédés d'oxydation avancée), et l'optimisation des performances de décoloration par des tests de destruction des POPs,
- et d'autre part la valorisation des boues argileuses par exemple dans la valorisation des eaux traitées dans l'irrigation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques:

- [1] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat de l'université de Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [2] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences de Tetouan, (2016).
- [3] Pédro, Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol, Edition Masson, (1994).
- [4] D. Michel, Annuaire des minéraux du Canada, (2003).
- [5] C.N. Rhodes, M. Franks, G. M. B. Parkes, D. R. Brown : The effect of acid treatment on the activity of clay supports for ZnCl_2 alkylation catalysts, Chem. Soc. Chem. Comm, (1991) 804-807.
- [6] C.N. Rhodes, D.R. Brown: Structural characterization and optimization of acid treated montmorillonite and high- porosity silica supports for ZnCl_2 alkylation catalysts. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 88 (1992) 2296-2274.
- [7] N. Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2011).
- [8] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [9] N. J. Juster, Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education 39(11) (1962) 596-601.
- [10] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th World Conference on Non- Destructive Testing, 15-21, Rome, October (2000).
- [11] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [12] M. Dore, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Paris, (1989).
- [13] G. Simont, Guide des techniques de l'ennoblissement textile, Chapitre 11, Edition Industrie Textile, (1982).

- [14] J. Griffiths, Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction, In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes, Society of Chemistry Industry, Oxford, 1-30, (1984).
- [15] H. Zollinger, Color Chemistry – Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, VCH Publications, New York, (1991).
- [16] R. Perrin, J. P. Scharef, Chimie Industrielle, Tome 2^{ème} Edition Masson Paris, (1995).
- [17] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [18] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. .A Photobiol: Chem. 140 (2001) 87-92.
- [19] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31(2) (2001) 125–130.
- [20] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [21] S. Moncada, R. M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. 43 (1991) 109–142.
- [22] A. Colin, Chimie Organique, Tome 2 Edition Paris, (1970).
- [23] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, D. J. Kowbel, Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417.
- [24] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, Document pour le médecin de travail 34 (1988) 111-114.
- [25] M. Hedyatullah, Les colorants synthétiques, 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, (1976).
- [26] F. P. Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Thèse de Doctorat, Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [27] T. R. Wallace, Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, Mémoire de Master de Génie des Sciences de l'Environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [28] A. Anliker, Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry, Ecotoxicol. Environ. Safety 3 (1979) 59-74.
- [29] K. T. Chung, G. E. Fulk, A.W. Andrew, Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol. 42 (1981) 641-648.
- [30] Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998).
- [31] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human Lyon-France, 29, (1982).
- [32] S. Tsuda, N. Masusaka, H. Madarame, The comet assay in eight mouse organs result with 24 azo compounds, Mutations research. 465 (2000) 11-26.

- [33] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology* 98(2) (1982) 101-243.
- [34] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16x (2000) 285-294.
- [35] C. Fernandes, V. S. Lalitha, K. V. K. Rao, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.
- [36] K. V. K. Rao, *Toxicol. Lett.* 81 (1995) 107-113.
- [37] S. J. Culp, F. A. Beland, R. H. Heflich, *Mutation research* 506/507 (2002) 55-63.
- [38] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) 166-168.
- [39] K. Kwasniewska, *Bull. Environ, Contam. Toxicol.* 34 (1985) 323-330.
- [40] J. A. Bumpus, B. J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 1143-1150.
- [41] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998) 185-191.
- [42] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, *Mutation Research* 58 (1978) 269-276.
- [43] C. L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40(5) (1978) 7-12.
- [44] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421-422.
- [45] D. L. Jeffords, P. H. Lance, W. C. Dewolf, *Urology* 9(2) (1977) 180-181.
- [46] W. F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T. J. Akamatsu, J. J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968) 775-778.
- [47] T. Y. Ng, T. D. Datta, B. I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132-133.
- [48] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14(4) (1982) 119-123.
- [49] J. Hooson, I. F. Gaunt, I. S. Kiss, P. Grasso, K. R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13(2) (1975) 167-176.
- [50] I. F. Gaunt, P. Grasso, I. S. Kiss, S. D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7 (1969) 17-24.
- [51] J. R. Broome, M. F. Callahan, J. R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 883-886.
- [52] J. G. Burg, J. D. Webb, F. W. Knapp, A. H. Cantor, *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171-174.
- [53] J. A. Hawkins, In: J. R. Heitz and K. R. Downum (Editors), *Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA, Washington DC, 1-339, (1987).*
- [54] J. A. Hawkins, M. C. Healey, M. H. Johnson-Delivorias, J. R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.
- [55] J. M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075-1084.
- [56] J. D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967) 409-436.
- [57] T. P. Yoho, J. E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 (1973) 1092-1096.
- [58] J. A. Hawkins, R. R. Evans, T. J. Newby, M. H. Johnson-Delivorias T. D. L. Tyler,

Vet. Parasitol.17 (1985) 229-238.

[59] S. E. Manahan, Environmental Chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A, (1994).

[60] N. J. Willmott, J. T. Guthrie, G. Nelson, Journées Scientifiques du CAMES 114 (1998) 38-41.

[61] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, (1995).

[62] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, p.193, (1992).

[63] M. A. Brown, S. C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-414.

[64] C. Mills, R. J. Bull, K. P. Cantor, Rapport d'un groupe d'experts, Maladie chronique au canada, p 3, (1998).

[65] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).

[66] T. Kurbus, Y. M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments (2002) 67-78.

[67] N. Yeddou, A. Bensmaili, Kinetic models for the sorption dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture, Desalination 185 (2005) 499-508.

[68] P. C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol, Biotechnol. 72 (1998) 289-302.

[69] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98 (2003) 91-106.

[70] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36 (1998) 313-322.

[71] M.A. Madani Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Université Mohamed Khaider, Biskra, (2014).

[72] L .Dieter, corrosion et chimie des surfaces des métaux, 1^{er} édition, université Romandes, Lausanne, (1993).

[73] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron, Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. IV. Consequences des phenomenes d'adsorption, 31(1980) 385-427.

[74] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res, 25 (1991) 499-528.

[75] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).

[76] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla,

Langmuir 14 (1998) 1880-1886.

[77] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron, Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituents. III. Caracteristiques générales de l'adsorption des pesticides, 31 (1980) 33-62.

[78] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles, Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg. (2011).

[79] DA. Dzombak, RG .Luthy, Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. Soil Science 137 (1984) 292-308.

[80] CT . Chiou, LJ. Peters, VH. Freed, A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. Science 206 (1979) 831-832.

[81] C.H.Giles, D.Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.

[82] F. Rouesac, A. Rouesac, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes », édition Dunod, Paris (2000).

[83] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université Cote d'Azur, (2016).

[84] H .Freundlich, Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann,Leipzig, (1906).

[85] G. Crini, P. M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bio-adsorption et oxidation chimique. ed : Université de franche-Comté, Besançon, 353 (2007).

[86] C. E. Chitour, Physico- chimie des surfaces, l'adsorption gaz - solide et liquide-solide, Tome1, 2ème édition, OPU, Alger, (1981).

[87] A. Dabrowski, Adsorption from theory to particle, Advance in Colloid and Interface Science 93 (2001) 135-224.

[88] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 2-10.

[89] L.J. Kennedy, JJ. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, Chemical Engineering Journal,132 (2007) 279-287.

[90] P. Saha, S. Chowdhury, S.I. Gupta Kumar, Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite green onto clayey soil of Indian origin, Chemical Engineering Journal, 165 (2010) 874-882.

[91] M. Tuzen, A. Sari, Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (Cladophora hutchinsiae) biomass: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies, J Chem.

Eng, 158 (2010) 200-206.

[92] W.H. Koppenol, Thermodynamics of reactions involving nitrogen-oxygen compounds, Meth, Enzymol, 268 (1996) 7-12.

[93] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (1898) 1–39.

[94] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (1963) 31-60.

[95] C.K. Jain, M.K. Sharma, Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics. Water, Air, and Soil Pollution, 137 (2002) 1-19.

[96] M. Basibuyuk, C.F. Forster, An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. Process Biochemistry, 38 (2003) 1311-1316.

[97] S. Cailler, S. Henin, Minéralogie des argiles, Masson et Cie, (1963).

[98] G. Millot, Géologie des argiles, Tome 1, Masson, (1954).

[99] G. M. Hernandez, Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images, Thèse de doctorat, l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2002).

[100] S. Mouaziz, Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium - Application à l'adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Tlemcen, (2012).

[101] N. Zabbat, Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des alumino-silicates naturelles traitées, Mémoire de Magister, Annaba, (2000).

[102] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Skikda, (2007).

[103] F. Z. Benlahrach, Synthèse et caractérisation des nanocomposite polypropylène/argile, Mémoire de Magister, Constantine, (2002).

[104] J. Mering, Bull. Gr. Fr. Argile 14 (1963) 115-123.

[105] D. R. Katti, V. Shanmugasundaram, Influence of swelling on the microstructure of expansive clays, Can. J. Geotech. 38 (2001) 175-182.

[106] D. Koch, Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cutoff walls, Applied Clay Sci. 21 (2002) 1-11.

[107] I. Bérend, Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95, Thèse d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).

- [108] T. Kozaki, A. Fujishima, N. Saito, S. Sato et H. Ohashi, Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite, *Engineering Geology* 81 (2005) 246-254.
- [109] A. Besq, Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).
- [110] Ceyda Bilgic, Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral, *Journal of colloid and Interface Science* 281 (2005) 33-38.
- [111] G. W. Brindley, Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, *Clay and Clay Minerals* 14 (1966) 27-34.
- [112] S. W. Bailey, G. W. Brindley, W. D. Johns, R. T. Martin et M. Ross, Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature, *Clay and Clay Minerals* 19 (1971) 129-132.
- [113] K. S. Sing et J. Gregg, Adsorption, surface area and porosity, Edition Academy Press, New York, (1982).
- [114] S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature Tome I, Edition Masson, (1982).
- [115] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie, (2009).
- [116] S. Lakhache, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Saida, (2017).
- [117] G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies, A Model for Adsorption of Divalent Organic Cations to Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Sciences* 181 (1996) 551–560.
- [118] D. Xu, X. Zhou, X. Wang, Adsorption and desorption of Ni^{2+} on Na-montmorillonite: Effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences, *Applied Clay Science* 39 (2008) 133–141.
- [119] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organiques: synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (2003).
- [120] A. Cabrera, R. Celis, M. C. Hermosin, Imazamox-clay complexes with chitosan and iron(III)- modified smectites and their use in nanoformulations, *Pest. Manag. Sci.* 72 (2015) 1285–94.
- [121] J. B. Harsh, H. E. Donner, Specific adsorption of copper on an hydroxy-aluminium montmorillonite complex, *Soil Science Society of America Journal* 48 (1984) 1034-1039.

- [122] R. K. Kukkadapu, L. Kevan, Synthesis and electron spin resonance studies of copperdoped alumina-pillared montmorillonite clay, *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 6073-6078.
- [123] L. Bergaoui, J. F. Lambert, H. Suquet, M. Che, Etude des propriétés adsorbantes d'une argile pontée vis-à-vis de Cu^{2+} et Cd^{2+} en fonction du pH, *Journal de Chimie Physique* 92 (1995) 1486-1505.
- [124] A. Talidi, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohammed V - Agdal Rabat, (2006).
- [125] F. Kooli, Y. Liu, K. Hbaieb, R. Al-Faze, Characterization and catalytic properties of porous clay heterostructures from zirconium intercalated clay and its pillared derivatives, *Microporous and Mesoporous Materials* 226 (2016) 482-492.
- [126] G. W. Brindley, S. Yamanaka, A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, *American Minerals* 64 (1979) 830-835.
- [127] M. L. Occelli, R. M. Tindwa, Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars, *Clays and Clay Mineral* 31 (1983) 22-28.
- [128] S. Lahodny, H. Khalaf, Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays, *Applied Clay Science* 8 (1994) 405-415.
- [129] A. Bellaloui, D. Plee, P. Meriaudeau, Gallium containing pillared interlayered catalytic properties, *Applied Catalysis* 63 (1990) L7-L10.
- [130] A. Azouz, Physico-Chimie des tamis moléculaires, Edition O. P. U., Alger, (1994).
- [131] H. Zhu, F. Vansant, The porosity and water adsorption of alumina pillared Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (1995) 377-385.
- [132] A. Bakhti, M. S. Ouali, Sorption of chromate ions on a calcined synthetic Hydrotalcite, *Water research Quality* 40 (2005) 177-183.
- [133] C. Volzone, L. B. Garrido, High Temperature Structural Modifications of Intercalated Montmorillonite Clay Mineral with OH-Al Polymers, *Procedia Materials Science* 1 (2012) 164 – 171.
- [134] E. Montarges, A. Moreau, L. J. Michot, Removing of organic toxicants from water by Al₁₃-pluronic modified clay, *Applied Clay Science* 13(1998) 165–185.
- [135] B. Makhoukhi, Modification de la bentonite par divers sels organique-application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, thèse de doctorat de l'université de Tlemcen, Algérie, (2008).

- [136] Ch. Gertz, Chemical changes of oils and fats at elevated temperature, In: fat in the diet, Proceeding of the 21th world congress of ISF in the Hague. PJ Barnes and Associates, Bridgewater (UK) (1995) 11-16.
- [137] Z. Ouaffad, Etude de la sorption des composés phénoliques sur des bentonites modifiées, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2011)
- [138] J. O. Jiang, C. Cooper, S. Ouki, Comparison of modified montmorillonite adsorbents, part I: Preparation, Characterisation and phenol adsorption, Chemosphere 47 (2002) 711-716.
- [139] B. Gouarir, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, mémoire de magister, Université de Constantine 1,
- [140] S. Arora, H.S. Saini, K. Singh, Biological decolorization of industrial dyes by *Candida tropicalis* and *Bacillus firmus*, (2011).
- [141] A. Hakkoum, Dépôt de particules d'or sur argiles : Préparation, caractérisation et application catalytique, mémoire de magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2010).
- [142] K. Boudouara, M. Ghelamallah, K. Benzaoui, Kinetic and equilibrium studies of methyl violet adsorption from aqueous solutions by activated Algerian bentonite clay, Arabian Journal of Geosciences (2019) 12: 459.
- [143] K. Benzaoui, M. Ghelamallah, A. Belatoui, Adsorption of Cu(II) from industrial liquid waste on Nabentonite and Al-PILC following a full factorial design, International Journal of Environmental Studies, 75(4) (2018) 623-641.
- [144] S. Barama, Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2011).
- [145] F. Mahammedi, adsorption des poly organiques en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de tlemcen, thèse de doctorat, université Abou bakr belkaid, Tlemcen, (2017).
- [146] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, Polymer Degradation and Stability, 91(2006)1064-1070.
- [147] N. W. Thomas, The Physics of selecting ball clays, Ceramic Forum International/Ber. DKG, 85, n°3 (2008) 29-40.
- [148] V .C. Farmer, The Infrared spector of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London, (1974).
- [149] L. Scrano, Transformations photochimiques des diphényléthers en phase liquide et sur support solide, Doctorat Européen (chimie industrielle, 1997).

- [150] C.E. Chitour, physico-chimie des surfaces, tome 2 : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide 2^{ème} édition OPU, (2004).
- [151] M. Soustelle, cours de cinétique hétérogène fascicule (1), Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, France, (1975).
- [152] D.Agnane, M.Founas, Elimination du bleu de méthylène en phase aqueuse sur des solides de type aluminosilicates poreux (zéolithes et argile), mémoire de master, Université Abderahmane Mira, bejaia, (2012).
- [153] S. Bendou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magister, Boumerdes, (2009).
- [154] R. Khatem, Etude des propriétés adsorbantes des argiles modifiées vis à vis de polluants organiques. Cas des pesticides et des produits pharmaceutique, thèse de doctorat, Mostaganem, (2017).
- [155] B. Kafi, Préparation et Caractérisation de Bentonite Modifiée par un Polyoxométallate Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène, mémoire de master, Université Badji Mokhtar, ANNABA, (2019).
- [156] L. Baba, Etude comparative de la détermination de la demande chimique en oxygène par différentes méthodes, Université Mouloud Mammeri, TIZI-OUZOU, (2017).
- [157] M. Dogan, M. Hamdi Karaoglu, M. Alkan, Adsorption kinetics of maxilon yellow 4 GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite, J. Hazard. Mater, 165 (2009) 1142–1151.
- [158] X.F. Sun, S.G. Wang, X.W. Liu, W.X. Gong, N. Bao, B.Y. Gao, H.Y. Zhang, Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies, Bioresour. Technol, 99 (2008) 3475–3483.
- [159] F. Kargi, S. Ozmihci, Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, Enzyme Microb. Technol. 35 (2004) 267–271.
- [160] E. Errais et al, Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, Desalination 275 (2011) 74–81.
- [161] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Setif, (2014).
- [162] A. Goudarzi, G. Motedayen Aval, R. Sahraei, H. hmadpoor, Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells, Thin Solid Films 516 (2008) 4953–4957.

- [163] V.S. Mane, I.D. Mall, V.C. Shrivastava, Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *J. Environ. Manage*, 84 (2007) 390–400.
- [164] B. H. Hameed, spent tea leaves: A new non conventional and low cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of hazardous materials*, 161 (2009) 753-759.
- [165] A. Gucek, S. Sener, S. Bilgen, M.A. Mazmanci, adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *Journal of colloid and interface science*, 286 (2005) 53-60.
- [166] M. Hajjaji, A. Alami, A.E. Bouadili, removal methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals, *Journal of hazardous materials*, 135 (2006) 188-192.
- [167] S. M. Zhao, D.Z. Wang, Y.H. Hu, B.D. Liu, J. Xu, the flotation behavior of n-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates, *Minerals Engineering*, 16 (2003) 1391-1395.
- [168] M. Hamdi Kraoglu, M. Dogan, M. Alkan, Kinetic analyses of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *Desalination*, 256 (2010) 154-165.
- [169] J. Lkshmi, G. Sozhan, S. Vasudevan, *Environ sci pollut*, 20 (2013) 2184.
- [170] A. Gurses, Ç. Dogar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, the adsorption kinetic of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of hazardous materials*, (2006).
- [171] M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan, adsorption kinetic and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes and pigments*, 75 (2007) 701-713.
- [172] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei, adsorption of crystal violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 65 (2010) 790-795.
- [173] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zoubir, adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, *Chemical Engineering Journal*, 136 (2008) 295-305.
- [174] L. Wang, A. Wang, adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of hazardous materials*, 160 (2008) 173-180.
- [175] S. Tunalı, T. Akar, *J. Hazard. Mater.*, (2006) 131-137.
- [176] CAP. Almeida, NA. Debacher, AJ. Downs, L. C. Ottet, CAD. Mello, removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of colloid and interface science*, 332 (2009) 46-53.

- [177] S. Hong, C. Wen, J. HE, F. Gan, Y.S. Ho, adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, *journal of hazardous materials*, 167 (2009) 630-633.
- [178] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [179] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [180] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. of Hazardous Materials* 154 (2008) 337-346.
- [181] O. Hamdaoui, Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials*, 147 (2007) 381 - 394.
- [182] T. Bounazef, Elimination de polluants organiques par photocatalyse et adsorption sur diatomite modifiée, mémoire de master, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès, (2017).

Activités scientifiques

Publication internationale:

A. Maghni, M. Ghelamallah et A. Benghalem, Sorptive Removal of Methyl Green from Aqueous Solutions using Activated Bentonite, Journal of Acta Physica Polonica A, 132(3) (2017) 448-450.

Communications nationales:

- A. Maghni, M. Ghelamallah et A. Benghalem, Removal of methyl green from aqueous solution using Algerian bentonite clay, La Troisième Journée Scientifique des Doctorants - 21 Décembre 2019 – Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.
- A. Maghni, M. Ghelamallah et A. Benghalem, Élimination du vert de méthyle par adsorption sur une bentonite locale activée, Journée d'Etude de Chimie - Avril 2018 - Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- A. Maghni, M. Ghelamallah et A. Benghalem, Étude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique sur une argile modifiée en milieu aqueux, La Deuxième Journée Scientifique des Doctorants - 21 Décembre 2017 - Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.
- A. Maghni, M. Ghelamallah et A. Benghalem, Adsorption d'un colorant cationique en milieux aqueux sur une argile locale intercalée, La Journée de Chimie - 24 Mai 2017 - Université Mustapha Stambouli de Mascara.
- A. Maghni, M. Ghelamallah et A. Benghalem, Adsorption du vert de méthyle sur la montmorillonite intercalée, 1^{er} Séminaire National sur la Chimie des Matériaux - 24 - 25 Avril 2017 - Université M'Hamed Bougara Boumerdès.

Sorptive Removal of Methyl Green from Aqueous Solutions using Activated Bentonite

A. MAGHNI^a, M. GHELAMALLAH^{b,*} AND A. BENGHALEM^a

^aLaboratoire de Matériaux et Catalyse, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabes, BP 89, Hai Larbi Ben M'Hidi, Sidi Bel-Abbes, Algeria

^bLaboratoire de Matériaux, Applications et Environnement, Faculté des Sciences Exactes, Université Mustapha Stambouli, BP 305, Route de Mamounia, Mascara 29000, Algeria

Bentonite clay from Maghnia (North West Algeria) has been acid-activated. The activated bentonite was employed as adsorbent for the removal of methyl green from aqueous solutions using adsorption method. The influence of several parameters (kinetics, contact time, sorbent amount, adsorbate concentration and pH) on the adsorption capacity was evaluated and discussed. The Langmuir adsorption model was applied to experimental equilibrium data and the isotherm constant was calculated. The results indicated that the adsorption was favourable at neutral pH. This model provided the best fit to the experimental data with high correlation coefficient ($R^2 = 0.996$). The monolayer adsorption capacity of activated bentonite found to be 353.33 mg/g. It was seen that pseudo-first order equation describes the adsorption kinetics. The results indicated that this bentonite-type clay is potential to be used as an economical adsorbent for the removal of methyl green dye.

DOI: [10.12693/APhysPolA.132.448](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.448)

PACS/topics: methyl green, activated bentonite, adsorption, Langmuir model, kinetics

1. Introduction

The wastewater of textile industries are laden with many organic micro-pollutants, including certain dyes [1, 2]. Some of the dyes are toxic, carcinogenic, reported to have connections with different respiratory disorders worldwide and induces pollution to the environment [3, 4]. Various techniques have been developed in investigation of processes of pollutant removal [5]. The research proved to treatment using natural materials such as clays for removing dye pollutants from wastewater has been gaining more attention because of the low-cost of the materials involved and their high specific area, and a variety of surface and structural properties [6, 7]. Adsorption is a method of treatment, although adapted to remove a variety of toxic compounds in our environment [8, 9]. In the present study, adsorption properties for removal of methyl green (MG) by activated bentonite (AB) clay, from an aqueous solution under varied experimental conditions were investigated.

2. Experimental

The sample of bentonite clay was obtained from deposit of Maghnia (North West Algeria), and underwent an acid-activation. Methyl green dye ($C_{26}H_{33}Cl_2N_3Cl_2Zn$) stock solution, 200 mg/l, is diluted in distilled water. Successive dilutions were prepared in the range of initial concentrations 1.8–57.7 mg/l. The absorbance value is measured at 628 nm with Sedico (VIS-7220G) UV/Visible Spectrophotometer. The adsorption

of MG on AB was studied from different parameters, including adsorbent dose (0.1–0.4 g/l), solutions pH (2–11) and initial MG concentration (10–40 mg/l). In each adsorption experiment, 100 ml of dye solution of known concentration was added to 0.01–0.04 g of the clay and the initial pH of the MG solutions was adjusted by adding HCl or NaOH solutions. The adsorption percentage (R) and adsorption capacity values at equilibrium and t time (Q_e and Q_t mg/g) were calculated using the following equations:

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

$$Q_e = \left(C_0 - \frac{C_e}{m} \right) V, \quad (2)$$

$$Q_t = \left(C_0 - \frac{C_t}{m} \right) V, \quad (3)$$

where C_0 , C_e and C_t (mg/l) are the MG dye concentrations at initial, equilibrium and t time, respectively. V [l] is the solution volume and m [g] is the mass of adsorbent used.

3. Results and discussion

The experiments were conducted at MG initial concentration of 20 ppm (0.020 g/l) and 0.1 g/l of AB. pH of solutions was changed in the range of 2–11 (see Fig. 1). In this study, the maximum dye removal (70.73%) with an adsorption capacity of 353.33 mg/g was observed in the pH of 7. This phenomenon is explained probably by electrostatic attraction between anionic dye (MG) and the positive surface charge of AB due to the protonation of functional groups on adsorbent [10].

In order to find the optimum amount of adsorbent for maximizing the interactions between MG molecules

*corresponding author; e-mail:
m.ghelamallah@univ-mascara.dz

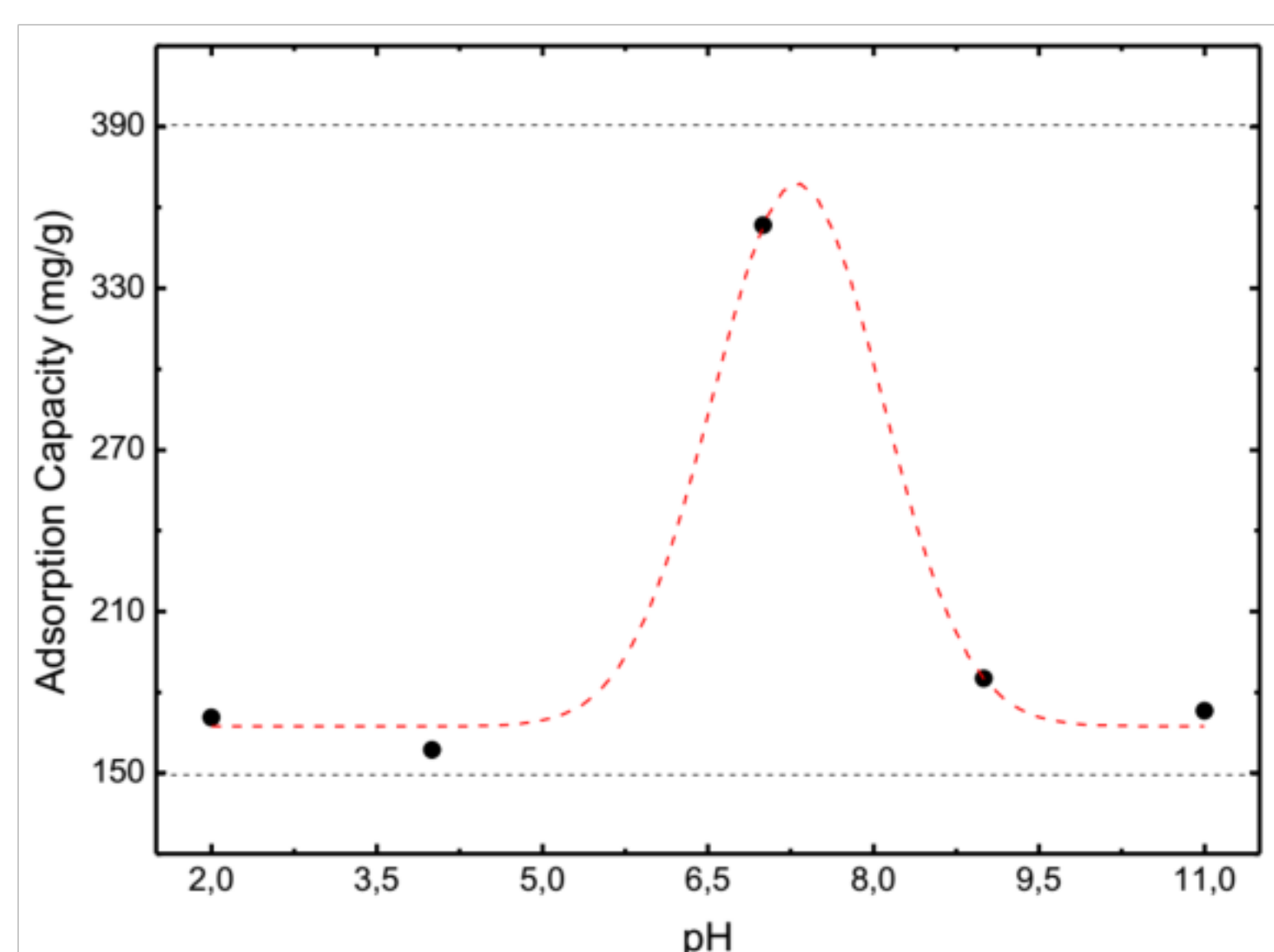


Fig. 1. Effect of pH on the removal of methyl green ($C_0 = 20$ ppm, $m_{AB} = 0.1$ g/l and room temperature).

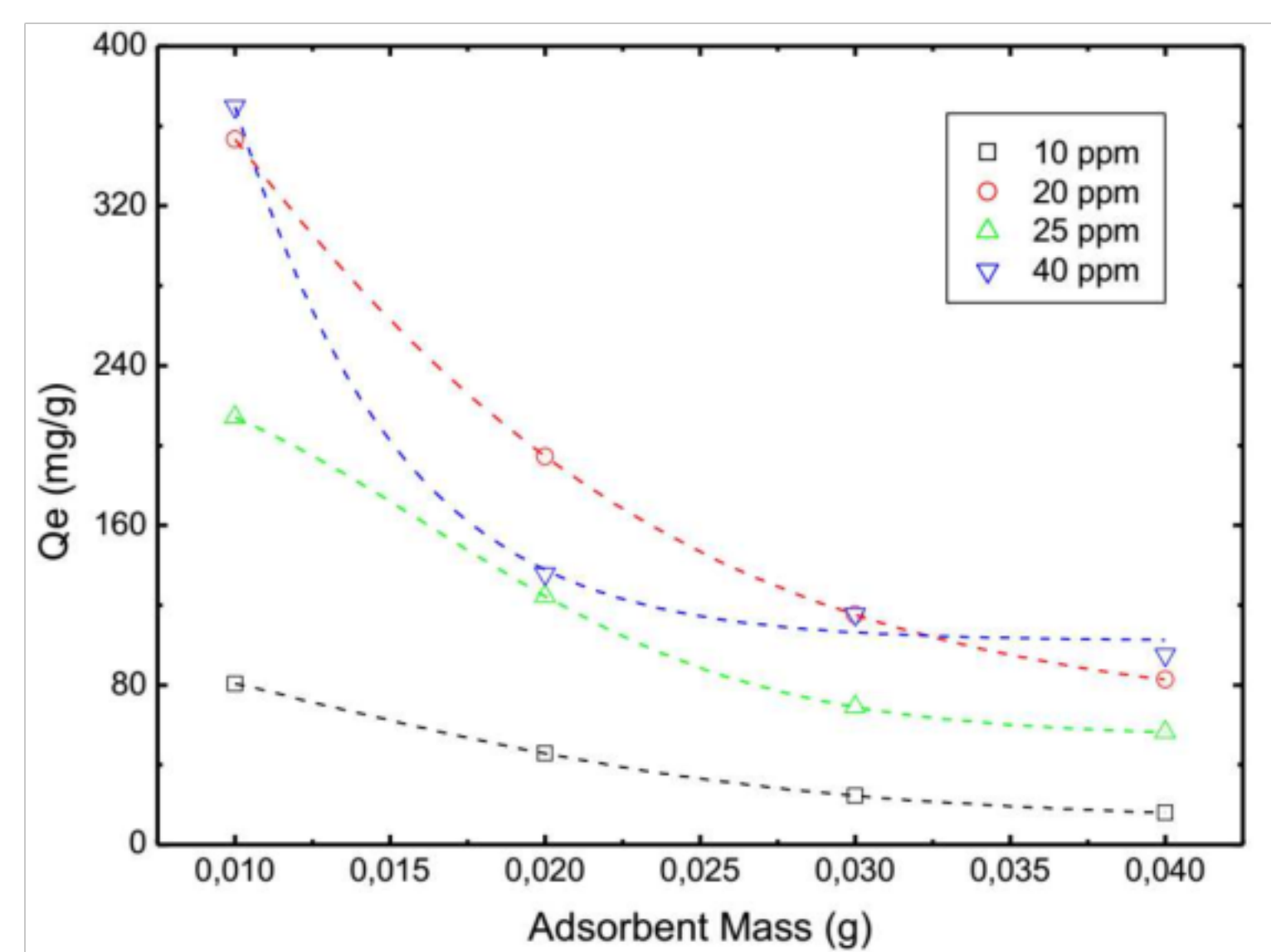


Fig. 2. Effect of adsorbent (AB) dosage on the removal of MG ($C_0(\text{MG}) = 10\text{--}40$ ppm; contact time = 180 min).

and adsorption sites of adsorbent in the solution, various amounts of AB (0.01–0.04 g/l) were added to 100 ml of dye solutions (10–40 ppm) and shaken for 180 min. It is demonstrated in Fig. 2 that the removal efficiency is high, mainly at low amount of adsorbent. The efficiency clearly elevated to 98% for AB dosage of 0.2 g/l for the initial concentration of MG of 25 ppm (results not shown). Also it can be seen that the amount of dye adsorbed increased with initial dye concentration and remained constant after equilibrium time (180 min) [11]. This can be explained by the presence of a large number of molecules that will diffuse to the site of the surface of the adsorbent and hence the partial adsorption depends on the initial concentration. When the initial dye concentration increased from 10 to 20 mg/l, the actual amount of dye adsorbed per unit mass of AB increased from 80.79 to 353.33 mg/g.

Adsorption of MG by AB has been modeled using isotherm of Langmuir with concentration of MG (20 ppm) and an adsorbent concentration 0.1 g/l (see Fig. 3). The experiments were carried out during a contact time of 180 min. The linear form of the Langmuir isotherm model can be represented by the following relation [12]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}b}. \quad (4)$$

The Langmuir equation model described the isotherm sorption with high correlation coefficient $R^2 = 0.9969$.

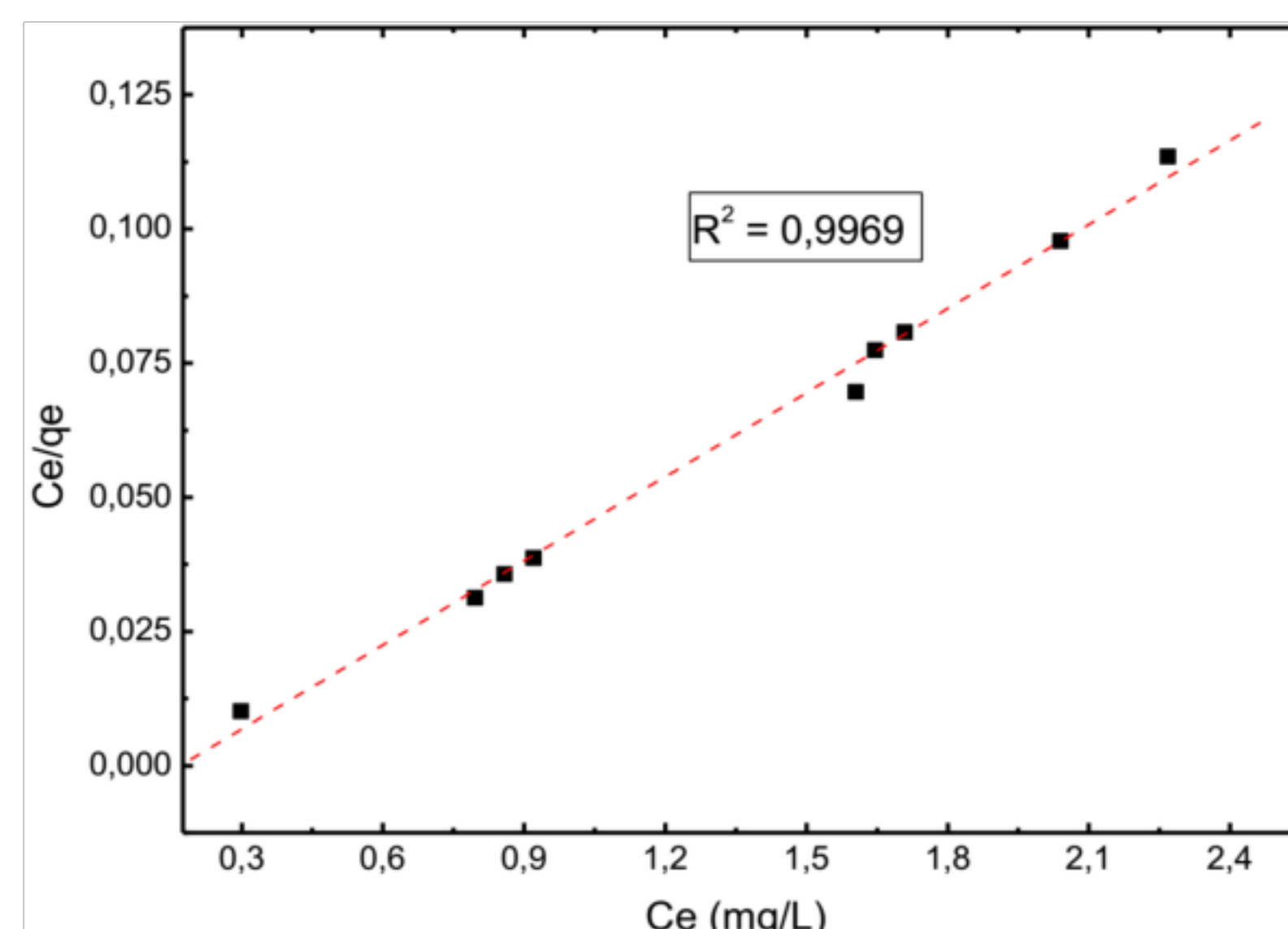


Fig. 3. Langmuir plot for adsorption of MG onto AB ($C_0 = 20$ ppm, $m_{AB} = 0.1$ g/l).

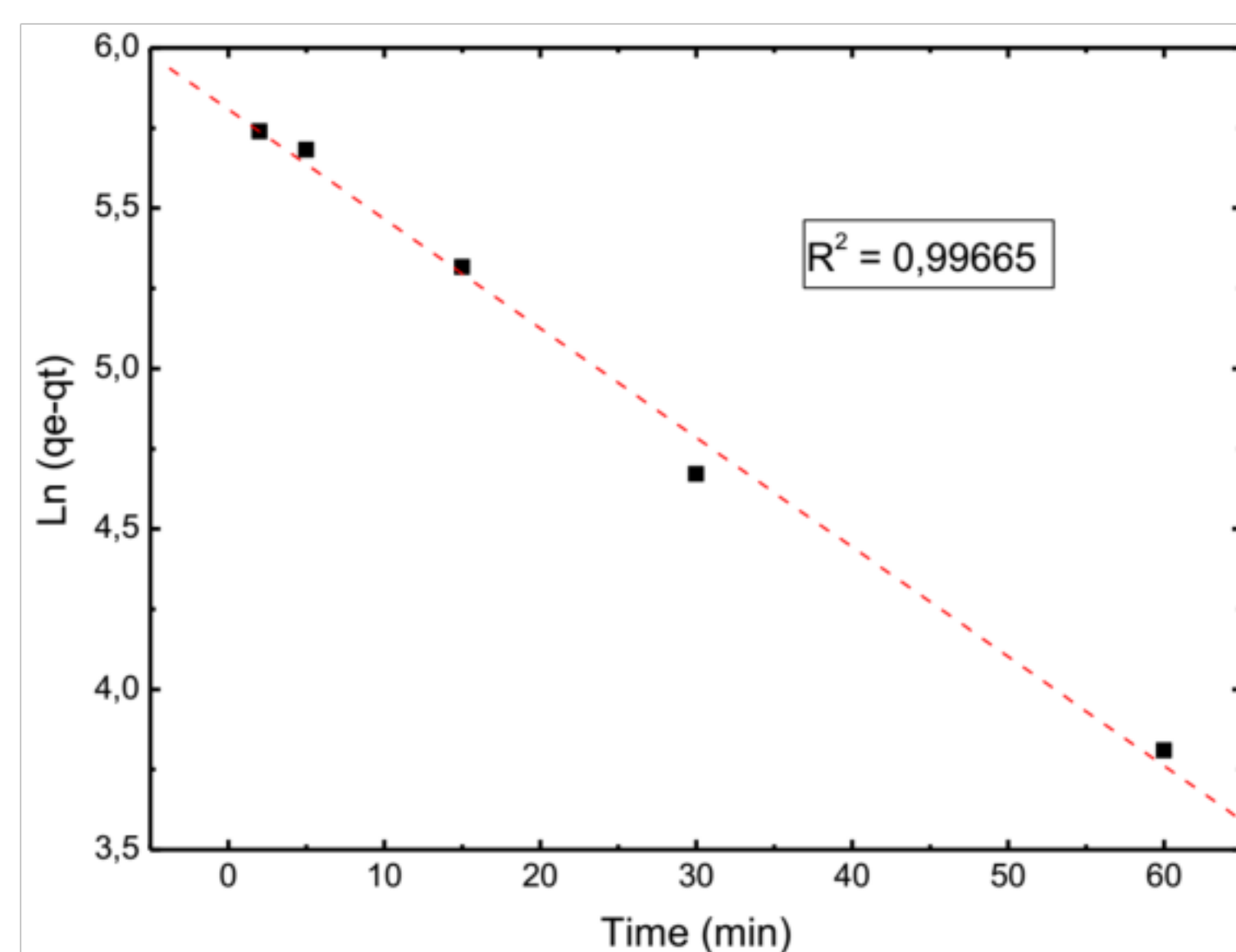


Fig. 4. The linear plot of pseudo-first-order model for adsorption of MG onto AB ($AB_{\text{amount}} = 0.1$ g/l).

In order to determine the kinetic parameters of MG adsorption on the AB, the pseudo-first-order, pseudo-second-order models were applied to fit the experimental data. The linear form of the pseudo-first order rate equation is given as [13, 14]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t, \quad (5)$$

where K_1 is pseudo-first order rate constant and its value was calculated from the slope of the linear plot of $\ln(Q_e - Q_t)$ versus time. The experimental data were also tested by the pseudo-second order kinetic model whose linear form is shown as Eq. (6) [15]:

$$t/Q_t = Q_e^2/K_2 + t/Q_e, \quad (6)$$

where K_2 [g/(mg min)] is the second-order rate constant. The select model is based on the regression correlation coefficient values (R^2). As exemplified in Fig. 4, the coefficient for pseudo-first-order kinetic model R_1 is slightly higher than 0.99, but for the second-order kinetics model R_2 value is less than 0.99 (results not shown). Thus indi-

cated that adsorption of MG dye could be described by the pseudo-first-order kinetics model.

4. Conclusion

In this work, the Maghnia bentonite clay was prepared by acidic activation and a comprehensive study was conducted on its adsorption capacity for the removal of dye pollutant (methyl green) from aqueous solution. MG adsorption onto the AB was found to be optimal in the pH of 7 and the adsorbent amount of 0.1 g/l. At 180 min, adsorption capacity of 353.33 mg/g was required. The adsorption kinetics of MG on the AB can be described by the pseudo-first-order model. Moreover, the equilibrium data were analyzed by the Langmuir model, which provided the best fit to the experimental data with high correlation coefficient ($R^2 = 0.996$).

References

- [1] F. Akarslan, H. Demiralay, *Acta Phys. Pol. A* **128**, B-407 (2015).
- [2] J. Li, J. Wu, H. Sun, F. Cheng, Y. Liu, *Desalination* **380**, 43 (2016).
- [3] B. Otsukarci, Y. Kalpakli, *Acta Phys. Pol. A* **130**, 198 (2016).
- [4] Y. Badr, M.G. Abdul El-Wahed, M.A. Mahmoud, *J. Hazard. Mater.* **154**, 245 (2008).
- [5] M. Bilal, J.A. Shah, T. Ashfaq, S.M.H. Gardazi, A.A. Tahir, A. Pervez, H. Haroon, Q. Mahmood, *J. Hazard. Mater.* **263**, 322 (2013).
- [6] S. Özavci, B. Çetin, *Acta Phys. Pol. A* **130**, 316 (2016).
- [7] G. Crini, P.M. Badot, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 399 (2008).
- [8] F. Akarslan, Ö. Altinay, *Acta Phys. Pol. A* **128**, B-405 (2015).
- [9] S. Thussing, P. Gazdzicki, P. Jakob, *Surf. Sci.* **623**, 29 (2014).
- [10] R. Tumlos, J. Ting, E. Osorio, L. Rosario, H. Ramos, A. Ulano, H. Lee, G. Regalado, *Surf. Coat. Technol.* **205**, S425 (2011).
- [11] K. Boudouara, M. Ghelamallah, H.N. Khemliche, in series: *Springer Proc. in Energy*, 2015, p. 203.
- [12] M. Al-Jabari, *Environment. Technol. Innovat.* **6**, 27 (2016).
- [13] B. Tugrul, S. Erentürk, S. Hacıyakupoglu, N. Karatepe, N. Altinsoy, N. Baydogan, F. Baytas, B. Büyük, E. Demir, S. Gedik, *Acta Phys. Pol. A* **128**, B-180 (2015).
- [14] M.N. Sepehr, V. Sivasankar, M. Zarrabi, M.S. Kumar, *Chem. Eng. J.* **228**, 192 (2013).
- [15] E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää, *Water Res.* **47**, 4812 (2013).

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique
Université M'Hamed Bougara Boumerdès
Faculté des Sciences
Département Chimie



Attestation de Participation

Le président du **1^{er} Séminaire National sur la Chimie des Matériaux**, atteste que

MAGHNI Asma

a présenté une communication par Affiche intitulée

« ADSORPTION DU VERT DE METHYLE SUR LA MONTMORILLONITE INTERCALEE »

Co-auteurs: Madani GHELAMALLAH, Abderrezak BENGHALEM

Fait à Boumerdès le : 24/04/2017

Dr. IREKTI Amar
Président de SNCM



REPUBLIQUE ALGERIENNE
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MUSTAPHA Stumbouli DE MASCARA
Faculté des Sciences et de la technologie
Département Génie des Procédés



الجمهورية الجزائرية
الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم
العالي والبحث العلمي
جامعة مصطفى اسطوبولي - معسكر

ATTESTATION DE PARTICIPATION

Je soussigné, Pr. BENYUCEF Abdelghani, responsable du doctorat "Matériaux et Environnement" atteste que : Mlle. MAGHNI Asmaa a présenté une communication sous forme Affiche intitulée :

"ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE EN MILIEUX AQUEUX SUR UNE ARGILE LOCALE INTERCALEE"
à la journée de chimie tenue le 24 Mai 2017 au département de Génie des Procédés, inscrite dans le programme pédagogique du doctorat pour l'année 2016/2017.

LE RESPONSABLE DU DOCTORAT

Pr. BENYUCEF Abdelghani

الأستاذ :
عبد الغني بن يوسف

LE VICE DOYEN DE LA POST-GRADUATION, RECHERCHE

SCIENTIFIQUE ET RELATIONS EXTERIEURES

الأستاذ: خالد عبد الكريم
رئيس المعهد للدراسات والبحوث الخارجية
والتعاون الدولي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur & de la Recherche Scientifique



Faculté des Sciences Exactes

Laboratoire Matériaux Avancés et Physico-chimie
pour L'Environnement et la Santé MAPES

2ème JSD 2017

La Deuxième Journée Scientifique des Doctorants

21 Décembre 2017, Sidi Bel Abbès, ALGERIE

Sous le Thème

«Matériaux et Procédés Chimiques au Service de l'Environnement et de la Santé»

ATTTESTATION

Mme : *MAGHNI Asmaa*

Pour sa participation à la Deuxième Journée Scientifique des Doctorants 2ème JSD 2017 avec une communication par affiche intitulée : «Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique sur une argile modifiée en milieu aqueux»

Co-auteurs: GHELAMALLAH Madani et BENGHALEM Abderrezak

P/ Comité d'Organisation
Le 21/12/2017

Pf. BENGHAREZ . Zohra
PRÉSIDENTE : 2^{ème} JSD 2017
FACULTE DES SCIENCES
EXACTES - UDL S.B.A

REPUBLIQUE ALGERIENNE
DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MUSTAPHA Stumbouli DE MASCARA
Faculté des Sciences et de la technologie



الجمهورية الجزائرية
الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم
العالي والبحث العلمي
جامعة مصطفى اسطوبولي - معسكر

ATTESTATION DE PARTICIPATION

Je soussigné, Pr. BENYUCEF Abdelghani, responsable du doctorat "Chimie" atteste que :
M^{lle}. MAGHNI Asmaa a présenté une communication sous forme Affiche intitulée :

"ÉLIMINATION DU VERT DE METHYLE PAR ADSORPTION SUR UNE BENTONITE LOCALE ACTIVEE"

à la Journée Doctorale 2018 tenue le 22 Mai 2018 à la Faculté des Sciences et Technologie, inscrite dans le programme pédagogique du doctorat pour l'année 2017/2018.

LE RESPONSABLE DU DOCTORAT
Pr. BENYUCEF Abdelghani

الأستاذ: بن يوسف عبد الغني

LE VICE DOYEN DE LA POST-GRADUATION, RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET RELATIONS EXTERIEURES



نائب العميد الأكاديمي
والبحوث العلمي والدراسات الخارجية
والعلاقات الخارجية

People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research



The 3rd Edition of the PhD Students' Day

Under the theme

« Technological Innovations for Water Protection and Health »

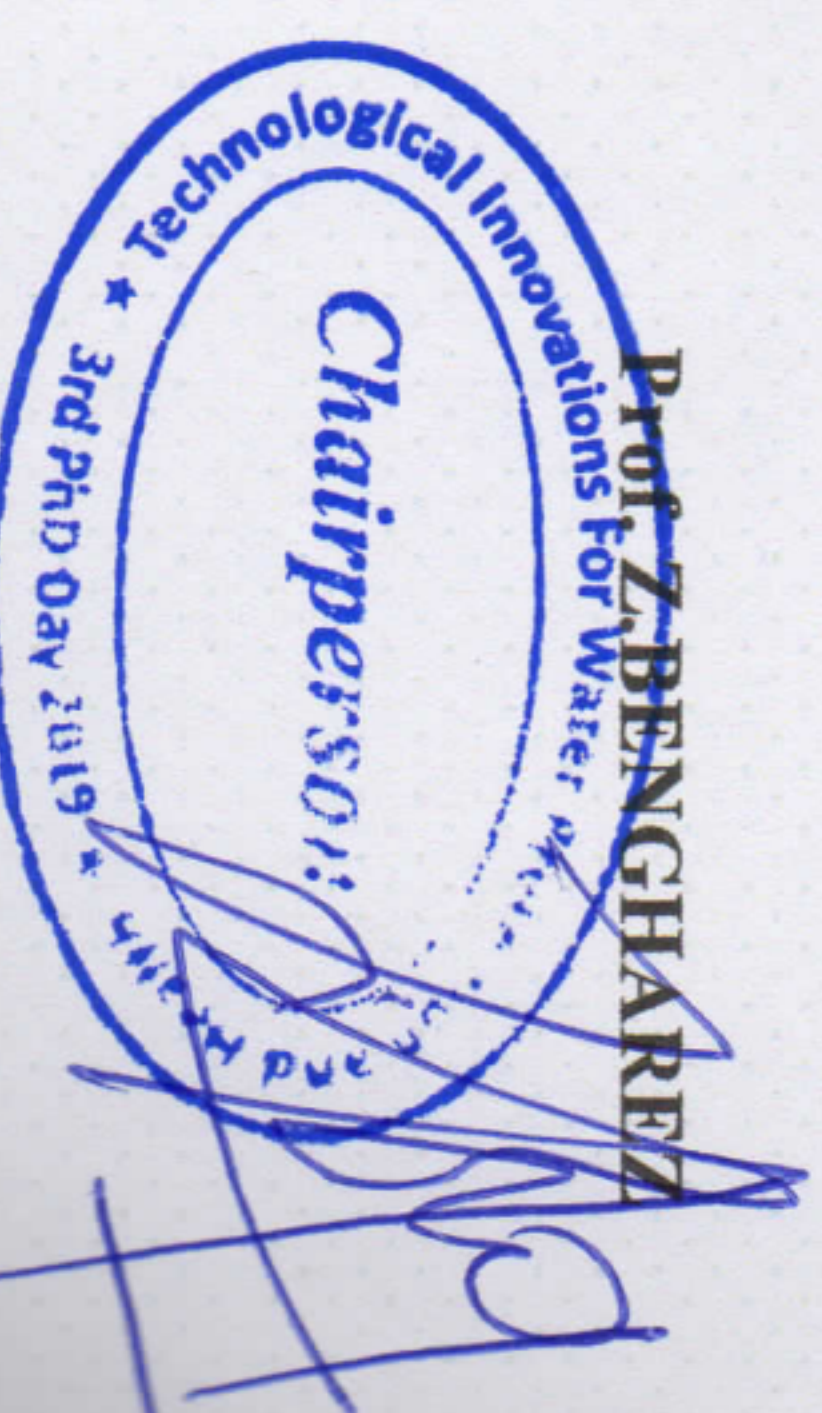
December 21, 2019, Sidi Bel Abbès, ALGERIA

Certificate of Participation

This is to certify that Ms/Mr **Asmaa MAGHNI** has participated in The 3rd Edition of the PhD Students' Day with a poster presentation entitled:
Removal of methyl green from aqueous solution using algerian bentonite clay.

Co-authors: Madani GHELMALLAH and Abderrezak BENGHALEM

Dr. Z. Bengharez
Chairperson



الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة سلوك البنتونيت الكلسي المنقى و المعدل (من منطقة مستغانم) فيما يتعلق ببعض الأصباغ الصناعية (المثيل الأخضر، ديانيكس روبين، ديانيكس نافى). البنتونيت المنقى تم تحويله إلى البنتونيت الصودي Na-bentonite ، و من تم تعديله بإستخدام أنواع كتيونية موجبة Al^{3+} و Fe^{2+} من أجل زيادة الفراغ البيني والسطح الخارجي. تم تفحيم المواد من أجل ضمان قدرة عالية لتثبيت أيونات المعادن ومن تم تحليلها بواسطة BET، DRX، SEM-EDS و IRTF. درسنا من خلال إمتصاص الأصباغ من المحاليل المائية؛ تأثير عوامل مختلفة بما في ذلك وقت التلامس، كتلة الممتز، درجة الحموضة، التركيز الأولي للممتز و درجة الحرارة. كما تم حساب المعاملات الديناميكية الحرارية لعملية الإمتزاز. لقد تبين أن عملية إمتزاز المثيل الأخضر على جميع موادنا الممتصة هي عملية ذات طبيعة تلقائية وماصة للحرارة. أظهرت جميع النتائج فاعلية التعديلات التي أقيمت على البنتونيت في إزالة الأصباغ الصناعية. يبرر ذلك حجم السطح الذي طورته هذه المواد ، وجود الشحنات السالبة على السطح ، إمكانية التبادل الكتيوني وزيادة الفراغ البيني مع زيادة المسافة الشبكية.

الكلمات المفتاحية : البنتونيت الكلسي، الأصباغ الصناعية، الإمتزاز، الفراغ البيني.

Résume :

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement de la bentonite calcique purifiée et modifiée (de Mostaganem) vis-à-vis de certains colorants industriels (vert de méthyle, dianix rubine, dianix navy). La bentonite purifiée a été transformée en Na-bentonite, puis modifiée en utilisant des espèces cationiques Al^{3+} et Fe^{2+} afin d'augmenter l'espace interfoliaire et la surface externe. Les matériaux ont été calcinés afin d'assurer une grande capacité de fixation des ions métalliques puis caractérisés par BET, DRX, SEM-EDS et IRTF. Nous avons examiné grâce à l'adsorption de colorants à partir de solutions aqueuses, l'influence de divers facteurs, y compris le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale de l'adsorbat et la température. Les paramètres thermodynamiques pour le processus d'adsorption ont également été calculés. L'adsorption du vert de méthyle sur tous nos adsorbants s'est avérée être de nature spontanée et endothermique. Tous les résultats ont montré l'efficacité des modifications qu'a subi la bentonite pour l'élimination des colorants industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ces matériaux, la présence de charges négatives sur la surface; la possibilité d'échange cationique et l'augmentation de l'espace interfoliaire avec l'accroissement de la distance interréticulaire.

Mots clé: bentonite calcique, colorants industriels, adsorption, l'espace interfoliaire.

Abstract :

The objective of this work is to study the behavior of purified and modified calcic bentonite (from Mostaganem) towards certain industrial dyes (methyl green, dianix rubine, dianix navy). The purified bentonite was converted into sodium bentonite to obtain Na-bentonite and then modified using Al^{3+} and Fe^{2+} cationic species in order to modified interlayer space or layer surface and then increase the basal d-spacing. The materials have been calcined in order to ensure high capacity to fix metal ions and then characterized by BET, XRD, SEM-EDS and FTIR. We have examined through the adsorption of dyes from aqueous solutions, the influence of various factors, including contact time, pH adsorbent dose initial adsorbate concentration and temperature. Thermodynamic factors for the process of adsorption were also calculated. The adsorption of methyl green onto all our adsorbents was found to be spontaneous and endothermic in nature. All the results showed the effectiveness of the treatment what the bentonite suffered for the removal of industrial dyes. This is justified by high surface area materials, the presence of negative charges on the surface, the possibility of cationic exchange and the increase in the interfollicular space with the increase in reticular network.

Keywords: calcic bentonite, industrial dyes, adsorption, interfollicular space.