



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

M^{elle} HALFAOUI Rania Sihem

Sur le thème

Synthèse des Composites à base d'argile et application à la décontamination des colorants

Soutenu en ligne le 04 juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. BENMANSOUR Kamal	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme. BENHACHEM Fatima Zahra	MCA	Centre Universitaire de Maghnia	Encadrante
Mr. HAMROUN M. Salah Eddine	MRA	CRAPC	Examineur

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement mon encadrante, Mme Fatima Zahra BENHACHEM, MCA au centre universitaire de Maghnia, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail et pour son soutien tant au niveau académique que moral ainsi que pour la confiance qu'elle m'a démontrée tout au long du projet. Ce support fut très spécial.

Mes profonds remerciements vont également à toute l'équipe de recherche du département de chimie.

Mes remerciements les plus chaleureux aux membres de jury, d'avoir eu l'amabilité d'accepter volontairement et aimablement de critiquer et de juger ce travail.

Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée tout au long de mes études et, même dans les moments les plus difficiles. La confiance qu'ils m'ont donnée a été une source de motivation importante pour ma réussite.

DEDICACE

À mon défunt papa,
HALFAOUI Sid Ahmed

Liste des figures

Figure I.1 : Argile naturelle	3
Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	4
Figure I.3 : Principaux modèles des motifs cristallographiques des argiles lamellaires	5
Figure I.4 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires	7
Figure I.5 : Phénomène d'adsorption	9
Figure I.6 : Phénomène d'adsorption physique et chimique	10
Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	12
Figure I.8 : Structure d'un colorant azoïque	15
Figure I.9 : Structure de colorants triphénylméthanes	16
Figure I.10 : Squelette indigoïdes	16
Figure I.11 : La molécule anthraquinone	17
Figure I.12 : Structure d'un colorant xanthène	17
Figure I.13 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé	17
Figure I.14 : Rouge Acide 127	18
Figure I.15 : structure du colorant bleu de méthylène	19
Figure I.16 : Blue de Mordant 9	19
Figure I.17 : Structure des colorants de cuve	20
Figure II.1 : La bentonite de Maghnia	29
Figure II.2 : Structure de base de la gélatine	30
Figure II.3 : Structure chimique du saccharose	30
Figure II.4 : Structure chimique de l'amidon	31
Figure II.5 : Structure chimique du bleu de méthylène	31
Figure II.6 : Structure chimique du rouge de méthyle	32
Figure II.7 : Les composites préparés pour l'analyse	33
Figure II.8 : Schéma de la diffraction des RX par une famille de plans réticulaires (hkl). d_{hkl} est la distance réticulaire	34
Figure II.9 : Image du diffractomètre de type (Rigaku)	34
Figure II.10 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la Bt-brute	35
Figure II.11 : DRX de la bentonite brute et le composite (Bt-sa)	36
Figure II.12 : DRX de la bentonite brute et le composite Bt-ge	36

Figure II.13 : DRX de la bentonite brute, les composites Bt-Am et Bt-Am-gly	37
Figure II.14 : Photo de spectromètre infrarouge FITR/NIR	39
Figure II.15 : Spectre IRTF de la Bt-brute et le Bt-sa	40
Figure II.16 : Spectre IRTF de la Bt-brute et le Bt-ge	41
Figure II.17 : Spectre IRTF de la Bt-brute , le Bt-Am et le Bt-Am-gly	42
Figure II.18 : Photo du thermogramme de type (G600)	43
Figure II.19 : Courbe TG du Bt-sa et du Bt-ge.....	43
Figure II.20 : Photo de XRF (Thermo science)	44
Figure II.21 : Photo de l'UV-VISIBLE de type Optizen 2120UV	47
Figure III.1 : Détermination de λ_{max} (BM)	50
Figure II.2 : Détermination de λ_{max} (RM)	50
Figure III.3 : Détermination de λ_{max} (RM)	51
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage du BM	51
Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du RM	51
Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du RM	52
Figure III.7 : Histogramme d'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par la bentonite brute en fonction de pH	53
Figure III.8 : Histogramme d'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par Bt-sa en fonction de pH	53
Figure III.9 : Histogramme d'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par le composite Bt-ge en fonction de pH	54
Figure III.10 : Histogramme d'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par le composite Bt-Am en fonction de pH	55
Figure III.11 : Histogramme d'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par le composite Bt-Am-gly en fonction de pH	55
Figure III.12 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par la bentonite brute	57
Figure III.13 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-sa	57
Figure III.14 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-ge	58
Figure III.15 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-Am	58
Figure III.16 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-Am-gly	59
Figure III.17 : Constante de vitesse pour le pseudo 1er ordre (Adsorption par la Bt.brute) pour le BM et le RM	60
Figure III.18 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la Bt.brute) pour le BM et le RM	60

Figure III.19 : Constante de vitesse pour le 1er ordre (Adsorption par la Bt-sa) pour le BM et le RM	61
Figure III.20 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la bt-sa) pour le BM et le RM	61
Figure III.21 : Constante de vitesse pour le 1er ordre (Adsorption par la Bt-ge) pour le BM et le RM	61
Figure III.22 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la Bt-ge) pour le BM et le RM	62
Figure III.23 : Constante de vitesse pour le pseudo 1er ordre (Adsorption par la Bt-Am) ...	62
Figure III.24 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la Bt-Am) pour le BM et le RM	62
Figure III.25 : Constante de vitesse pour le pseudo 1er ordre (Adsorption par la bt-Am-gly) pour le BM et le RM	63
Figure III.26 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la bt-Am-gly) pour le BM et le RM	63
Figure III.27 : Effet de la concentration des colorants sur la bt-brute (a) et Bt-sa	65
Figure III.28 : Effet de la concentration des colorants sur Bt-ge (c) et Bt-Am	65
Figure III.29 : Effet de la concentration des colorants sur Bt-Am-gly	66
Figure III.30 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par la Bt.brute	67
Figure III.31 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-sa	67
Figure III.32 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-ge	67
Figure III.33 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am	68
Figure III.34 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am-gly	68
Figure III.35 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-brute.....	69
Figure III.36 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-sa.....	69
Figure III.37 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-ge.....	69
Figure III.38 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am.....	70
Figure III.39 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am-gly.....	70
Figure III.40 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt.brute.....	71
Figure III.41 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-sa.....	71
Figure III.42 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-ge.....	71
Figure III.43 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am	72
Figure III.44 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am-gly	72

Liste des tableaux

Tableau II.1 : composition chimique de la bentonite brute.....	29
Tableau II.2 : Distance intercalaire des composites.....	37
Tableau II.3 : Bandes d'absorption caractéristique de la bt-brute.....	39
Tableau II.4 : Composition chimique de la bentonite brute.....	45
Tableau II.5 : Composition chimique du composite Bt-sa.....	45
Tableau II.6 : Composition chimique du composite Bt-ge.....	45
Tableau II.7 : Composition chimique du composite Bt-Am.....	45
Tableau II.8 : Composition chimique du composite Bt-Am-gly.....	46
Tableau III.1 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par la bentonite brute.....	52
Tableau III.2 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par le composite Bt-sa.....	53
Tableau III.3 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par le composite Bt-ge.....	54
Tableau III.4 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par le composite Bt-Am.....	54
Tableau III.5 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par le composite bt-Am-gly.....	55
Tableau III.6 : Les constantes du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre.....	64
Tableau III.7 : Représentation des paramètres des modèles d'isotherme de BM et de RM...	73

Liste d'abréviations

Bt-brute: Bentonite brute
Bt-sa: Bentonite-saccharose
Bt-ge: Bentonite-gélatine
Bt-Am: Bentonite-Amidon
Bt-Am-gly: Bentonite-Amidon-glycerol
BM: Bleu de méthylène
RM : Rouge de méthyle
XRF : La spectrométrie de fluorescence des rayons X
DRX : Diffraction des rayons X
UV : Ultraviolet
IR : Infra rouge
ATG : Analyse thermogravimétrie
CEC : Capacité d'échange cationique
A : Absorbance
T(%) : Transmittance
pH : Potentiel Hydrogène
R² : Coefficient de corrélation
% : Le taux de rétention
C₀ : Concentration initiale (mg/L)
C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)
q_e : Quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_t : Quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)
m : Masse d'adsorbant (g)
V : Volume de la solution (L)
K_F : Constante de Freundlich (mg/g)
n : Coefficient de Freundlich Sans unité
q_{max} : Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
K_L : Constante de Langmuir (L/mg)
K₁ : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre (min⁻¹)
K₂ : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre (min⁻¹)

Résumé

Cette étude a été consacrée à l'élaboration d'une série de matériaux bio composites à base de bentonite brute en adoptant une simple méthode. La caractérisation de ces composites a été réalisée par spectroscopie Infrarouge, XRF, DRX et ATG. Les matériaux composites obtenus sont appliqués par la suite à l'élimination de colorant (anionique et cationique) notamment le bleu de méthylène et le rouge de méthyle en solution aqueuse. Les paramètres régissant le phénomène d'adsorption tel que la concentration, le pH ou le temps de contact ont été soigneusement analysés. Les matériaux élaborés peuvent être utilisés avec efficacité pour éliminer les colorants.

Abstract

This study was devoted to the development of a series of bio-composite materials based on raw bentonite by adopting a simple method. The characterization of these composites was carried out by infrared spectroscopy, XRF, DRX and ATG. The composite materials obtained are then applied to remove the dye (anionic and cationic), in particular methylene blue and methyl red in aqueous solution. The parameters governing the adsorption phenomenon such as concentration, pH or contact time have been carefully analyzed. Elaborated materials can be used effectively to remove dyes.

ملخص

خصصت هذه الدراسة لتطوير سلسلة من المواد المركبة الحيوية على أساس البنتونيت الخام من خلال اعتماد طريقة بسيطة. تم إجراء توصيف هذه المركبات بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء و XRF و DRX و ATG. يتم بعد ذلك استخدام المواد المركبة التي تم الحصول عليها لإزالة الصبغة (الأنيونية والكاتيونية)، ولا سيما الميثيلين الأزرق والأحمر الميثيل في محلول مائي. تم تحليل المعلمات التي تحكم ظاهرة الامتزاز مثل التركيز ودرجة الحموضة ووقت الاتصال بعناية. يمكن استخدام المواد المتقنة بشكل فعال لإزالة الصبغة.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
I.1. Généralités sur les argiles	3
I.1.1 Introduction	3
I.1.2. Structure et classification des argiles	3
I.1.3. Propriétés physico-chimiques des Argiles	6
I.1.3.1. Gonflement	6
I.1.3.2. Capacité d'échange cationique CEC	6
I.1.3.3. Charge des surfaces superficielles des argiles	7
I.1.3.4 Substitution isomorphique de l'argile	7
I.1.4. Utilisation des argiles	7
I.2. L'adsorption	8
I.2.1. Introduction	8
I.2.2. Phénomène d'adsorption	8
I.2.2.1 Adsorption physique.....	9
I.2.2.2 Adsorption chimique	9
I.2.3 Cinétique d'adsorption	10
I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption	11
I.2.5 Isothermes d'adsorption	11
I.2.6 Classification des isothermes d'adsorption	12
I.2.7 Les modèles d'adsorption	13
I.2.7.1 Le modèle de Langmuir	13
I.2.7.2 Modèle de Freundlich	13
I.2.8 Application de l'adsorption	14
I.3. Les colorants	14
I.3.1 Introduction	14
I.3.2 Nature des colorants	14
I.3.3 Classification des colorants	15
1-Les colorants azoïques	15
2-Les colorants triphénylméthanes	16

3-Colorants indigoïdes	16
4-Les colorants anthraquinoniques	16
5- Les colorant xanthènes	17
6-Les colorants nitrés et nitrosés	17
1-Les colorants anioniques ou acides	18
2-Les colorants cationiques ou basiques	18
3- les Colorants à mordant	19
4-Les colorants réactifs	19
5-colorants de cuve	20
I.3.4 Toxicité des colorants	20
Références bibliographiques	21

Chapitre II : Matériel et méthodes

II.1. Introduction	28
II.2. Matériel et méthodes	28
II.2.1. Matériel utilisé	28
II.2.2. Méthode de travail	32
1-Bentonite brute	32
2-Composites	32
II.3. Méthodes d'analyse	33
II.3.1. Diffraction de rayons X (DRX)	33
II.3.2. Spectroscopie (IR)	38
II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DSC)	42
II.3.4. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF)	44
II.3.5. Spectrophotométrie (UV-Visible)	46
II.4. Conclusion	47
Références bibliographique	48

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction	50
III.2 Préparation de la solution mère des colorants (BM) et (RM)	50
III.3 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale	50

III.4 Adsorption des colorants par les composites préparés et la bentonite brut	52
III.4.1 Effet de pH	52
III.4.1.1 Conclusions	56
III.4.2 Cinétiques d'adsorption des colorants	56
III.4.2.1. Conclusions	59
III.4.2.2 Modélisation de la cinétique.....	60
III.4.3 Effet de concentration.....	64
III.4.3.1 les isothermes d'adsorption des colorants (BM, RM).....	66
III.5 Conclusion.....	73
Références bibliographiques	75

Conclusion générale

Conclusion générale	76
----------------------------------	-----------

Introduction générale

Introduction générale

Les colorants provenant des industries de différents domaines présentent une certaine toxicité pour l'homme et l'environnement. Les argiles et les biopolymères (polysaccharides) pourraient constituer une nouvelle gamme d'adsorbants plus économiques et surtout biodégradables pour la décontamination de ces colorants.

Une nouvelle barrière solide à base des minéraux argileux (la bentonite, la montmorillonite, kaolinite, charbons...etc) modifiée par des composés ioniques a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique et particulièrement les spécialistes des nanocomposites. De nombreux travaux ont été effectués dans la littérature montrant que les propriétés physico chimiques de ces matériaux sont modifiables par la variation des molécules insérées dans la distance interlamellaire et ces argiles organophiles sont souvent considérées comme des composés modifiables. Cela a permis de concevoir des systèmes adaptés à des applications variées (adsorption, les composites....) [1].

L'utilisation des nouveaux précurseurs organiques qui peuvent provenir de matières carbonées pourraient être une alternative compétitive dans la préparation de ces matériaux carbonés. En fait, l'utilisation de différentes sources carbonées à base de biopolymères appartenant aux familles des polysaccharides et des protéines pourrait également être envisagée [2].

L'objectif de notre travail concerne la conception de biomatériaux rénovateurs et performants afin de les utiliser pour des applications dans le domaine environnemental en valorisant ces biomatériaux peu coûteux. Notre travail peut être considéré comme une contribution à la protection de l'environnement.

Ce travail est articulé autour de trois grandes parties :

Le premier chapitre concerne une étude bibliographique sur les matériaux composites, l'absorbance et les colorants.

Le second chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation des composites synthétisés qui a été faite par IR, ATG, DRX et XRF.

Le troisième chapitre résume tous les résultats obtenus par une discussion concernant l'influence de différents paramètres régissant la sorption notamment la cinétique, l'effet de pH, la concentration et les isothermes afin de déterminer les conditions optimales des sorptions du bleu de méthylène et du rouge de méthyle sur les matériaux composites élaborés.

Et pour finir, ce manuscrit est achevé par une conclusion générale qui résume l'essentiel de nos résultats.

Références bibliographiques

[1] M. Sahnoun, F. Z. Bendaho, 2018. Etude des propriétés structurale, spectroscopique et thermiques des argiles modifiées par des liquides ioniques. Mémoire de master, Université de Saida Dr Moulay Tahar.

[2] Z. Bouhassoun, 2016. Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques. Mémoire en génie de la construction, école de technologie supérieure.

Chapitre I :
Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les argiles

I.1.1 Introduction

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes. Ce nom lui fut donné par Knight (1898) d'après le gisement de Fort Benton, région de Rock-Creek dans le Wyoming (Etats-Unis, Utah, Texas) [1]. Son principal constituant est la montmorillonite, nom tiré de la commune Française de, Montmorillon, situé dans la Vienne. Minéral découvert par Mauduyt [2]. Le terme argile fait référence à un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches ou une catégorie de sols. Sous cette appellation générique se cache une grande variété de matériaux, dont le point commun est de posséder des minéraux argileux [3] dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [4].

Les minéraux argileux tels que la montmorillonite et la smectite sont abondants dans la nature. Ces derniers sont connus pour leurs propriétés gonflantes en raison de leurs tendances à s'hydrater en présence d'eau [5]. La montmorillonite est souvent l'argile la plus utilisée comme adsorbants dans les systèmes environnementaux, en raison de sa grande capacité d'échange cationique (CEC), ses propriétés de gonflement et sa grande superficie de surface d'où sa forte capacité d'adsorption/absorption [6]. La connaissance de ces propriétés a permis le développement de nouvelles applications ou l'optimisation de celles déjà existantes. D'où l'utilisation des argiles dans le domaine du traitement des effluents [7].



Figure I.1 : Argile naturelle

I.1.2. Structure et classification des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates hydratés appartenant, pour la plupart, à la famille des phyllo silicates dont la bentonite [8]. Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. La structure de base des silicates phyllicieux est une association de couches constituées par une succession de

tétraèdre de SiO_4 comportant quatre oxygènes aux sommets et un cation qui est principalement le silicium $\text{Si}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$, fréquemment $\text{Al}^{3+}(\text{AlO}_4)^{5-}$, et plus rarement $\text{Fe}^{3+}(\text{FeO}_4)^{5-}$ [2], qui occupe le centre formant des feuillets infinis bi-dimensionnel. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles et les centres sont occupés par les atomes trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou divalents comme, Mg^{2+} et Fe^{2+} (figure I.2) [9].

Ces couches sont liées par des liaisons de Van der Waal et organisées dans des empilements avec un espace régulier entre elles appelé l'espace intercalaire ou intergalerie [10].

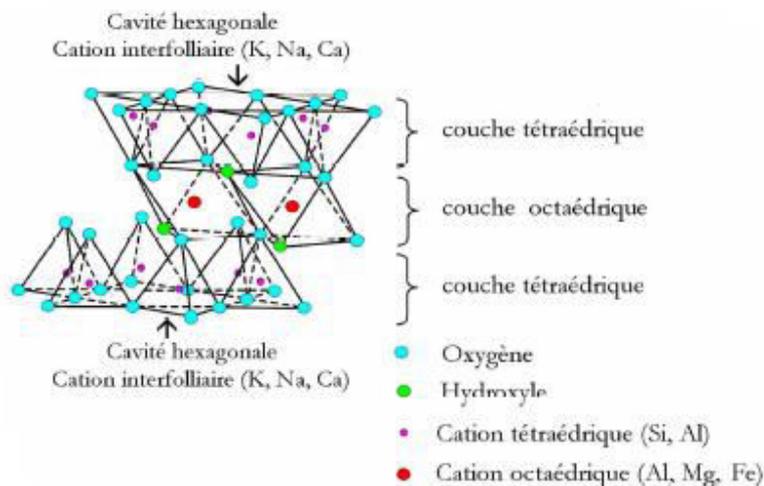


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1.
- Nature des cations interfoliaires.
- Charge globale du feuillet.

Il existe différentes classifications des argiles, généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllosilicates, peuvent être classées selon l'épaisseur et la structure du feuillet [11].

Feuillet à 7 Å

Le feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique en Si et d'une couche octaédrique en Al [12], ces argiles sont de type 1 :1 et qualifié de TO. Ce type de minéraux correspond le groupe de la kaolinite de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13] qui présentent peu de substitutions isomorphiques et ont par conséquent peu ou pas de cations interfoliaires [14].

Feuillet A 10 Å

Leur structure est un peu complexe que celui du feuillet à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique. Le feuillet est formé par l'association de deux couches tétraédriques dont les sommets des tétraèdres, pointes en bas et pointes en haut, se joignent suivant une couche octaédrique. Ces argiles sont de type 2 : 1 et qualifié de TOT. Ce type de minéraux, correspond au groupe des smectites (dont les Montmorillonites) et les illites de formule chimique $\text{KA}_2(\text{OH})_2(\text{Al Si}_3(\text{O},\text{OH})_{10})$ [13-15].

Les substitutions isomorphiques, dont la localisation, l'abondance et la nature des cations compensateurs, déterminent la classification minéralogique au sein de ce type, dans le cas des smectites, le déficit est généralement compensé par des cations alcalins ou alcalino-terreux hydratés qui leur confèrent des propriétés de gonflement [16].

Feuillet à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance des feuillets TOT et des couches octaédriques interfoliaires. Parmi ces minéraux : la chlorite de formule chimique $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [16].

Feuillet Interstratifié

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier de l'empilement des feuillets d'argiles appartenant aux groupes suivant : irrégulier, la sudoite (chlorite-montmorillonite), régulier, exemple : la bravaisite (illite montmorillonite).

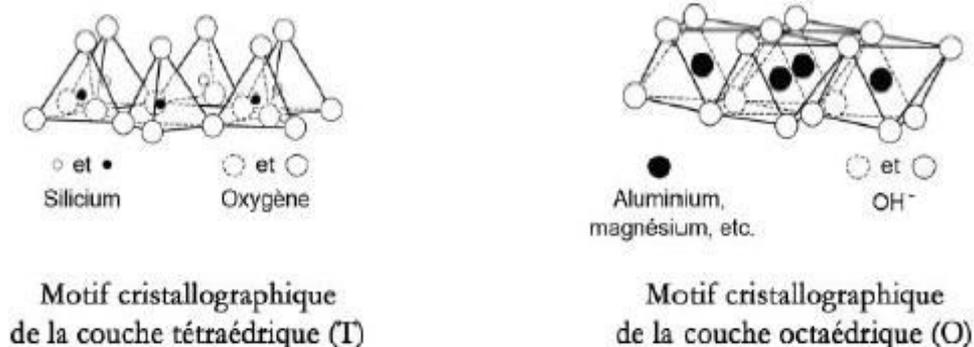


Figure I.3 : Principaux modèles des motifs cristallographiques des argiles lamellaires

I.1.3. Propriétés physico-chimiques des Argiles

Les propriétés physico-chimiques des argiles résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent.

La taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes. Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges.

La structure cristalline des argiles organisées en feuillets et l'espaces interfoliaires de dimensions variables conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Une très grande surface spécifique externe et interne de (700-800 m²/g pour la montmorillonite), conduit à des propriétés de sorption importantes.
- La possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité importante.
- La possibilité d'une réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables) grâce à la présence de charges électriques négatifs (à pH neutre) dans l'espace interfolier d'où la possibilité de retenir des cations [17].

I.1.3.1. Gonflement

L'argile peut fixer une quantité notable d'eau, ce qui a pour effet d'écarter les feuillets des uns-des autres, en traduisant ainsi par un gonflement. 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 [18]. En présence d'eau la bentonite gonfle de 10 à 15 fois son volume initial et absorbe 6,5 fois son poids en eau [19].

I.1.3.2. Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique ou CEC est définie comme la quantité maximale de cations capable de se fixer sur un poids déterminé de matériau (habituellement 100 g) [20]. L'échange cationique est l'une des méthodes de comptabilisation de la montmorillonite avec une matrice organique [21].

I.1.3.3. Charge des surfaces superficielles des argiles

La plupart des argiles sont caractérisées par une surface électrique, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible.

Cette situation conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} [22].

I.1.3.4 Substitution isomorphe de l'argile

La neutralité électronique de ces couches confère une grande stabilité aux empilements de feuillets. Néanmoins, les cations constitutifs du réseau cristallin peuvent être remplacés par des cations de moindre valence et de taille équivalente. On parle alors de substitution isomorphe [23].

La bentonite, qui est une argile constituée principalement de montmorillonite, est caractérisée par une couche octaédrique d'atome d'Aluminium (Al) placée entre deux couches tétraédriques d'atomes de silicium (Si). La substitution isomorphe de Al^{3+} par Si^{4+} et Mg^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique conduit à une charge négative nette sur la surface de la bentonite. Ce déséquilibre de charge est compensé par des cations échangeables (Na^+ et Ca^{2+} , etc.) à la surface de la bentonite [24].

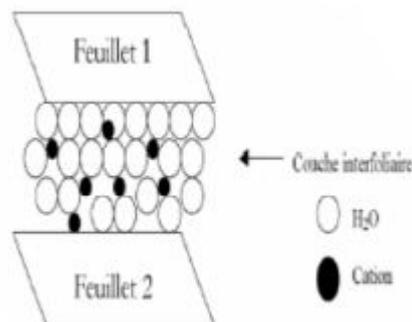


Figure I.4: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires

I.1.4. Utilisation des argiles

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très varié, outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées pour :

- L'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire.
- Le domaine cosmétique ou la médecine.
- Le stockage des déchets Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques. Les argiles, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets.

A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour des déchets. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut, sont d'excellents matériaux pour les centres de stockage de déchets [25].

I.2. L'adsorption

I.2.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Cette adsorption est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (molécules organiques, gaz, ions métalliques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [26].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, comme : l'argile, le charbon actif, le gel de silice, l'alumine et tamis moléculaire, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [27].

I.2.2. Phénomène d'adsorption

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [28].

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases, à l'origine des forces d'attraction intermoléculaires, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat [29]. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites

actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [30].

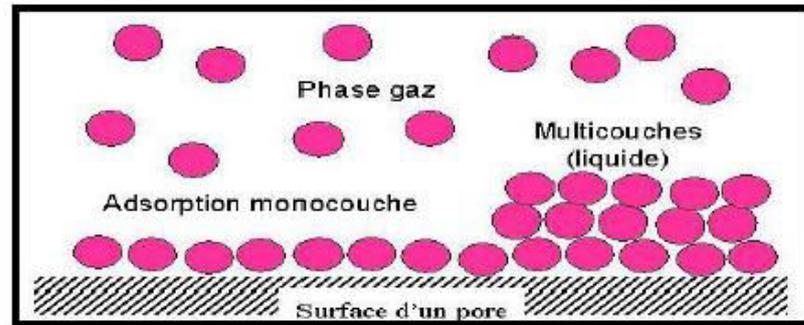


Figure I.5 : Phénomène d'adsorption

D'après l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique dite (physisorption) et l'adsorption chimique dite (chimisorption) [31].

I.2.2.1 Adsorption physique

La physisorption est rapide et met en jeu de faibles interactions telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont réversibles et peu spécifiques.

I.2.2.2 Adsorption chimique

La chimisorption est lente et implique la formation d'une liaison chimique beaucoup plus fortes que les interactions physiques, qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. L'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles [32].

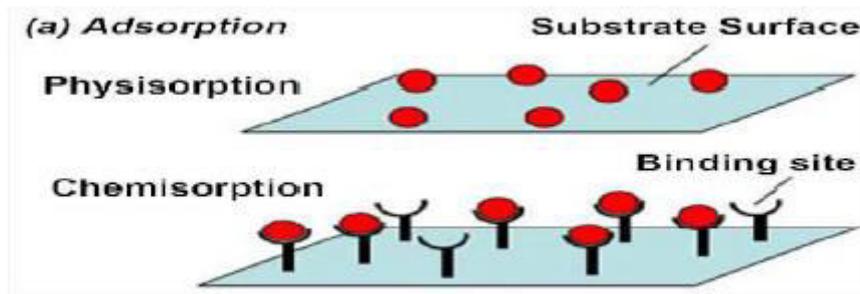


Figure I.6 : Phénomène d’adsorption physique et chimique

I.2.3 Cinétique d’adsorption

La vitesse d’adsorption d’un soluté à partir d’une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l’adsorbant, l’adsorbat, ainsi que de la vitesse d’agitation du milieu. Cette vitesse est définie par l’évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. L’adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L’équilibre de fixation est pratiquement atteint en quelques minutes. Cependant, l’adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [33].

La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques :

*Pour une adsorption de pseudo premier ordre (l’analyse la plus simple de la cinétique), la constante de vitesse d’adsorption K_1 est donnée par la relation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \dots\dots\dots(1)$$

* Pour le pseudo second

ordre, la constante de vitesse est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

q_e et q_t les quantités adsorbées à l’équilibre et à l’instant t respectivement (mg/g).

Et :

K_1 : constante de vitesse d’adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d’adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

t : temps de contact (min-1) [34].

I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

-Le volume des pores et leurs distributions sur la surface spécifique de l'adsorbant car l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, variant généralement de 600 à 1500 m²/g [35].

-La taille, la solubilité, la nature des groupements fonctionnels, la polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées de l'adsorbat [36].

-la température du milieu de composition : pour le phénomène d'adsorption physique qui est exothermique, les résultats sont meilleurs à froid [37], mais pour l'adsorption chimique qui est endothermique l'augmentation de la température est favorisée [38].

-le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant [39].

I.2.5 Isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Ces courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté (adsorbat) dans un solvant $q_e = f(C_e)$ donné à une température constante. Cependant Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière [40].

La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots\dots\dots(3)$$

Avec :

q_e : quantité de l'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant (mg.g⁻¹)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg.L⁻¹)

C_e : concentrations à l'équilibre (mg.L⁻¹)

V : volume de l'adsorbat dans la phase liquide (L)

m : masse de l'adsorbant (g)[41].

I.2.6 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et coll en quatre types principaux : (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). Illustré sur la figure suivante [42] :

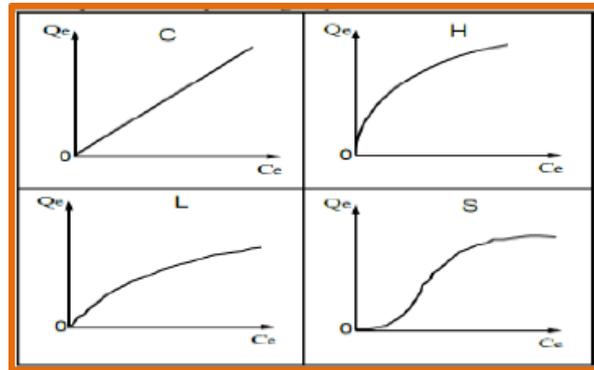


Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*

➤ *Les isothermes de Types S*

Dite sigmoïde indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Dans ce type Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

➤ *Les isothermes de Types L*

Dite de (Langmuir), indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

➤ *Les isothermes de types H*

Dites de (haute affinité), ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

➤ *Les isothermes de type C*

Ligne droite, s'observent lorsqu'il y a compétition cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage [43].

I.2.7 Les modèles d'adsorption

I.2.7.1 Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente des adsorptions en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie. L'équation de Langmuir décrit les isothermes de type L.

$$q_e = q_{max} \times \left[\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right] \dots\dots\dots(4)$$

La linéarisation de cette équation permet l'accès aux valeurs de K_L et q_{max} , paramètres caractéristiques de ce modèle.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} \dots\dots\dots(5)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/K_L \cdot q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{max}$ [44].

q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

k_L : constante de Langmuir (l/mg).

I.2.7.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été utilisé principalement pour l'adsorption en solution mais peut aussi s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme de Freundlich s'écrit sous de la forme suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(6)$$

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

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots\dots\dots(7)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$ [45].

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés [46].

I.2.8 Application de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses :

- Dans les processus de clarification et décoloration des rejets textiles.
- Mesure de l'aire des solides poreux et des poudres
- Séparation ; purification et assèchement des gaz.
- Chromatographie [47].

I.3. Les colorants

I.3.1 Introduction

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'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [48].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. Plus ce groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille, occupant une place importante dans les composés organique synthétiques. Ces derniers sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, plastique, cosmétique, encre, tannerie, qui sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages environnementaux à cause de leur grande toxicité ce qui impose leur traitement [49-50].

I.3.2 Nature des colorants

Le colorant est composé de groupement organique insaturé et aromatique appelé chromophores. La molécule colorante qui contient ces groupements est dite chromogène.

C'est une substance chimique fortement colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps [49-50]. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse [51]. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent changer ou intensifier la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [49-50].

- Les chromophores sont définis par des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons et/ ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses dans le domaine du visible [51-52].
- Les auxochromes (radicaux chimique) sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ce qui favorise la délocalisation électronique et par suite favorise l'apparition de la couleur. Ces radicaux sont issus des groupements NH_2 , OH , COOH , SO_3H [51].

I.3.3 Classification des colorants

La classification est basée sur la structure chimique des colorants synthétiques rencontrés dans les industries textiles et sur les méthodes d'application aux différents substrats : matières plastiques, papiers, cuir, textiles,...ect [53].

➤ Classification chimique des colorants

Le classement des colorants est fondé sur la constitution chimique des molécules et des groupes chromophores qu'elles contiennent.

1-Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés organiques contenant au sein de la molécule un groupement azoïque ($-\text{N}=\text{N}-$) reliant deux noyaux benzéniques.

Ils se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants acides, basique, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

Ces colorants azoté sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [54-55].

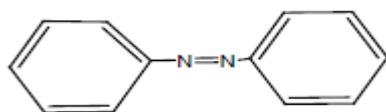


Figure I.8 : Structure d'un colorant azoïque

2-Les colorants triphénylméthanes

Ce colorant représente une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques [56]. C'est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central [57]. La principale application est la coloration du papier [56].

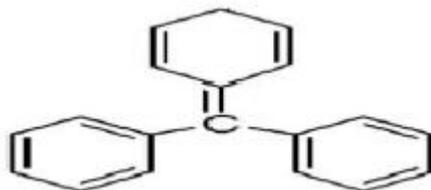


Figure I.9 : Structure de colorants triphénylméthanes.

3-Colorants indigoïdes

Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ils sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, dans la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [58].

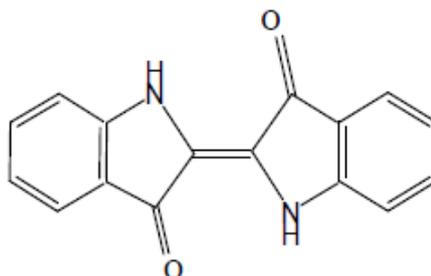


Figure I.10 : Squelette indigoïdes.

4-Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants représentent les plus importants groupes de la matière colorante, après les colorants azoïques. Leur formule générale qui dérive de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes amino ou hydroxyles. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [59].

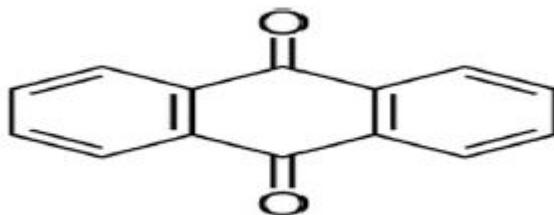


Figure I.11 : La molécule anthraquinone

5- Les colorant xanthènes

Doté d'une intense fluorescence. Ces colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de fluorescéine halogénée. Les composés les plus connus sont le phénolphaleïne et la fluorescéine, léosine et la rhodamine B [60]. Avec une propriété de marqueurs utilisée lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des dérives souterraines. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [61].

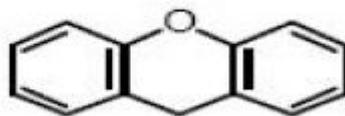


Figure I.12 : Structure d'un colorant xanthène

6-Les colorants nitrés et nitrosés

Très limité en nombre et relativement ancien. Avec une structure moléculaire très simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré [59].

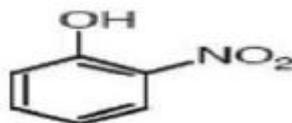


Figure I.13 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé

➤ *Classification tinctoriale*

Ce classement permet de connaître la solubilité de colorant dans les bains de teinture, son affinité pour diverses fibres et sur la nature de la fixation ainsi le type de liaison entre le colorant et le substrat :

1-Les colorants anioniques ou acides

Ces colorants sont constitués d'un groupe chromophore qui est responsable de l'effet de coloration et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

Ils sont dénommés ainsi car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide grâce à l'affinité colorant/fibre qui résulte de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [62].

Cette classe de colorants est généralement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes [63].

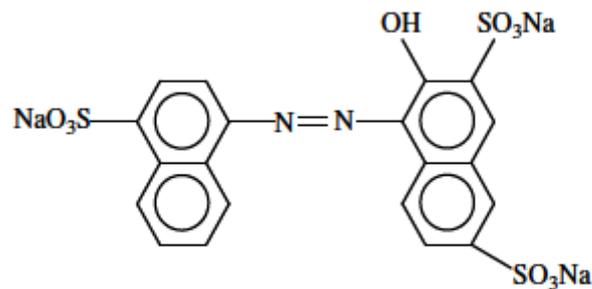


Figure I.14 : Rouge Acide 127

2-Les colorants cationiques ou basiques

Ce sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.

Les liaisons qui se forment se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides [64]. Un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène.

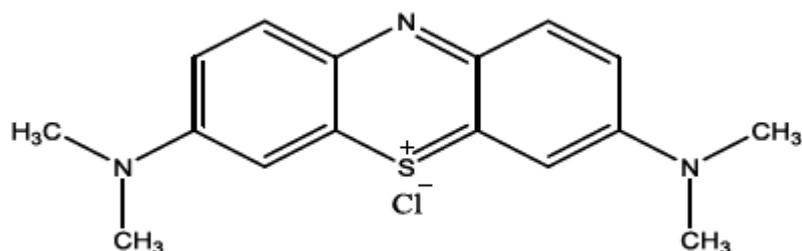


Figure I.15 : structure du colorant bleu de méthylène

3- les Colorants à mordant

Ces colorants sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables, soluble dans l'eau, qui 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 [65], par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre, ils sont utilisés généralement pour la teinture de la laine [63].

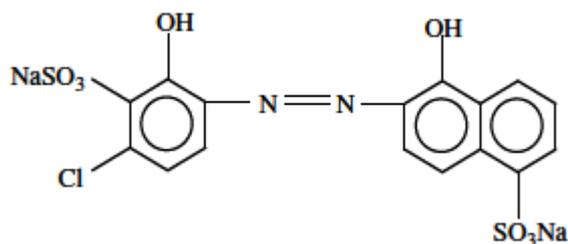


Figure I.16 : Blue de Mordant 9

4-Les colorants réactifs

Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triaziniques ou vinylsulfones assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

Ces colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Solubles dans l'eau, appliquée dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [66].

5-Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant 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. Le leuco-dérivé (le produit de réduction) présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Ces derniers appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [67].

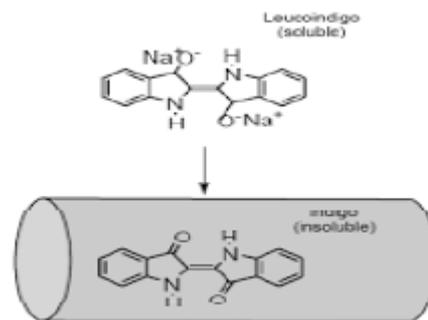


Figure I.17 : Structure des colorants de cuve

I.3.4 Toxicité des colorants

Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement, aussi le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie [68-69].

La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée.

C'est le cas des colorants indigoïdes et azoïques qui sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive [70].

Références bibliographiques

- [1] C. Abdelouahab , H. Ait Amar , T.Z. Obretenov , A. Gaid , 1988. Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria, analisis., Vol :16, pp.292- 299.
- [2] M. Mauduyt , 1847. Un mot sur morceau de quartz d'une variété particulière, ainsi que sur une structure minéral trouvée dans le département de la Vienne, bulletin de la société géologique de France., Vol : 4, pp.168-170.
- [3] F. Mehdi , 2014. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim, Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. P, 2.
- [4] L. Caner , F. Hubert. Développements actuels dans l'identification et la quantification des minéraux argileux des sols, Université de Poitiers, IC2MP-HydrASA UMR7285, France.
- [5] J.A. Smith, P.R. Jaffe, C.T. Chiou, 1990. Environ. Sci. Technol. 24, 1167.
- [6] Y. Xi, R.L. Frost, H. He, T. Klopogge, T. Bostrom, Langmuir. 21, 8675 (2005).
- [7] C. Morro , 2018. La décontamination de quelques colorants par des argiles et des composites.Master en chimie, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. p, 8.
- [8] B. Makhoukhi , M. Djab, M. A. Didi , 2015. Journal of Environmental Chemical Engineering 3, 1384–1392.
- [9] L. Caner , 2011. Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification. Université de Poitiers.
- [10] K. Boubekri , 2006. Propriétés Mécaniques des nanocomposites à base de Polypropylène, Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec.

[11] N. Jozja , 2003. Etude de matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne : impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat. Orléans.

[12] G. Millot, 1955. Utilisation des minéraux sédimentaires argileux , Geologie des argiles,tome, mosson , Vol :15.

[13] X. Devlees chouwer , (2008-2009). Cour de sédimentologie (GEOL-F-204). Université libre Bruxelles (ULB).

[14] J. A. MBEY , 2013. Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Mémoire de doctorat, L'Université de Lorraine. P, 12.

[15] S. Bendou , 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de magister, Université de Boumerdes.

[16] J. Aimé MBEY , 2013. Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Mémoire de doctorat. L'Université de Lorraine. P, 12-13.

[17] G. Derafa , 2014. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1.

[18] Ceyda Bilgic , 2005. Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral . Journal of colloid and Interface Science ; 281, 33-38.

[19] C. L. Darcel , 1982. A " liver" antigen associated with avian erythroblastosis : binding by bentonite and precipitation with sodium dodecyl sulphate. Canadian Journal of Comparative Médecine, 46(1), p (97).

[20] Manuel de Laboratoire Sol & Végétation v3.0 11-11-14 8.

[21] L. Le Pluart , 2002. Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse PhD, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

[22] Manuel de Laboratoire Sol et Végétation. Faculté des sciences, Institut de biologie, Laboratoire sol et végétation. Université de Neuchâtel. 2015-03-06.

[23] D. Trystan , 2012. Structure et propriétés et de nanocomposites polypropylène argile lamellaire préparés par mélange a l'état fondu, Mémoire de Doctorat.

[24] Y. Xi, R.L. Frost, H. He, J. Col, 2007. Inter. Sci. 305, 150.

[25] G. Millot, 1954. Géologie des argiles, Tome 1, Masson.

[26] Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias et coll. 2002.

[27] K. Dae Jung , K. Namgoo , G.S. Wang , H.K. Seoung , 2008. Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. Chemical Eng. Journal 137, 244–250.

[28] F.CAPITAINE , 1997. Etude structurale et électrochimique d'oxydes de manganèse. Thèse doctorat, Université de Bordeaux I.

[29] F. Mehdi , 2014. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. P, 20.

[30] J. Reungoat , 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels .Thèse doctorat, Université de Toulouse.

- [31] N. Bahlouli , 2014. Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran-Algérie.
- [32] O. A. Kayode , E.I , 2008. Unuabonah, B.I.Olu-Owolabi, «Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay», Chemical Eng. Journal 136: 99–107.
- [33] S. Benbou , 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie.
- [34] E. L. Grayglewicz , 2005. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous, journal of colloid and interface science, 284,416-423.
- [35] S. Zen , 2016. Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est- Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. Thèse Doctorat, Université 8 mai 1945, Guelma.
- [36] C.E. Chitour , 1992. Physico-chimie des surfaces : les interfaces gaz-solide et liquide-solide . Office des Publication Universitaires, Volume 2 Algérie.
- [37] N. Jozjaetal , 2007. Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. Comptes Rendus Géoscience, p (729–736).
- [38] S. Bendou , 2009. Utilisation de l'argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de magister. Génie industriel .Université Mhamed Bougara Boumerdes .
- [39] D. Ait Salem , 2018. Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel .Mémoire master, chimie physique .Université Mouloud Mammeri, Tizi –Ouzou.
- [40] S. Mouaziz , 2012. Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium –Application à l'adsorption du bleu Telon. Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. P, 24.

- [41] L. A. Outioua , 2011. Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU. P, 20.
- [42] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [43] L. Langmuir, **1918**. The adsorption of gass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403.
- [44] F. Mehdi , 2014. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. P, 23.
- [45] H. Lata , V.K. Garg , R.K. Gupta , 2008. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modelling. Desalination, 219, 250–261.
- [46] N. Bakhtaoui , 2015. Synthèse, caractérisations des composites à base d'argile et application à l'environnement. Mémoire de master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf. P, 20.
- [47] C.E. Chitour , 1992. Physico-chimie des surfaces : les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Office des Publication Universitaires, Volume 2 Algérie.
- [48] A. Belaroussi , S. Belkacem Saadoun , 2014. Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles, Mémoire de Master en Chimie Industrielle, Université Mohamed Boudiaf, Oran.
- [49] G. E. Varhegy, Jakab and al, 1994. It's the broido-shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true, Energy and Fuel, 8, pp.1335-1352.
- [50] R. Perrin, J. Pscharef, 1999. Chimie industriel, 2^{eme} édition Dunod, Paris, pp : 661-679.

[51] M. Flandrin-Bletty , 1991. Technologie et chimie des textiles, Ed. Cépaduès, pp.182-186.

[52] A.B. Dos Santos , F.J. Cervantes , J.B. Van Lier , 2007. Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology, 98, 2369-2385.

[53] K. Hunger , 2003. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[54] K. Winnacker , L. Kucgler , 1968. Chimie organique, 3^{ème} partie, edition eyrolles, Paris, pp: 5-17.

[55] K. Hunger , 2003. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[56] N. Kannan , M. Sundaram , 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study. Dyes pigments 51, 25-40.

[57] Yassine. B, 2016. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse De Doctorat, Université De Nice.

[58] L. Amalric , C. Guillard , E. Blanc-Brude , P. Pichat , 1996. Water Res.30, p (1137-1142).

[59] J.W. Weber , B.M. Vanvliet , In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

[60] J. Mye beck , 1963. Les colorants, Presse universitaire de france , Paris , pp (56-102,110).

[61] Madani. Med. A, 2014. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire Master, Université Biskra.

[62] F. Mahammedi , 2017. Adsorption des poly organique en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen, Thèse de Doctorat, université Tlemcen.

[63] INRS , 2004. Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre.

[64] U.K. Tragneg , M.T. Suiclan ,1989. Water Res. 23, 267-273.

[65] F. Mehdi , 2014. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. P, 13.

[66] M.L. Lemonnier , M. Viguier , 1978. Les textiles et leurs entretiens. Edition Jaques Lanore.

[67] R. Perrin , J.P. Scharef , 1995. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris.

[68] R.O. Yuseuf , J.A , 2004. Sonibare Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. Global Nest Int. J., 6, 212-221.

[69] G. Kaushik , M. Gopal , I.S , 2010. Thakur Evaluation of performance and community dynamics of azo dye (3'-MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization. Mech. Ageing Develop. 46, 159-174.

[70] A. Boulal , M. Bouachma , 2014. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université Oran.

Chapitre II :
Matériel et méthodes

II.1. Introduction

Cette partie a pour objet de présenter les méthodes de préparation ainsi que les techniques de caractérisation des composites à base d'argile brute préparés au cours de ce travail, nous présentons, les techniques de caractérisations structurales, spectroscopiques et thermiques de ces adsorbants par la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), la spectroscopie infrarouge (IR) et les mesures thermiques (ATG-DTG).

Ces composites ont été utilisés dans le but de valoriser des adsorbants abondants, naturels, moins coûteux et efficaces pour la rétention de plusieurs types de colorants.

Ces derniers ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants : le bleu de méthylène et le rouge de méthyle.

II.2. Matériel et méthodes

II.2.1. Matériel utilisé

Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : béchers, erlenmeyers, fioles jaugées, des tubes à essais, pipette graduée, éprouvette graduée, boîte de pétri...
- Broyeur.
- pH mètre.
- Agitateur magnétique (wiseStir).
- Balance analytique (sartorius).

Appareillage

- Centrifugeuse modèle (**Universal 32 R**).
- Spectrométrie UV-Visible modèle (**Optizen ,2120 UV**).
- Spectroscopie infrarouge (IR) modèle (**carry 600, serie FTIR**).
- La diffraction des rayons X (DRX) modèle (**Rigaku, Mini Flex 600**).
- Analyse thermogravimétrie (ATG-DTG) modèle (**G 600**).
- La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) modèle (**Thermo scientifique, PTS21662**).

Produits utilisés

➤ **Produits chimiques**

- Acide chlorhydrique à 37% en masse et de densité 1.16 et de 0.5mol/L(HCl).
- Glycérol à 1.261 de densité (C₃H₈O₃).

➤ **Adsorbants**

Les adsorbants utilisés au cours de cette étude sont :

- **La bentonite brute** utilisée dans ce travail est de maghnia qui provient du gisement de Hammam Boughrara situé à Maghnia (au nord-ouest de l'Algérie). Elle est caractérisée par une surface spécifique moyennement importante de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ [1].



Figure II.1 : La bentonite de Maghnia

- Sa composition chimique en oxydes métallique est diversifiée dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : composition chimique de la bentonite brute [2-3]

Composition chimique	%
SiO ₂	69.4%
Al ₂ O ₃	14.7%
Fe ₂ O ₃	1.2%
CaO	0.3%
MgO	1.1%
Na ₂ O	0.5%
MO ₂	0.2%
K ₂ O	0.8%
As (autres sels minéraux)	0.05%

- **La gélatine** utilisée dans ce travail a été fournie par Prochima-Sigma.

-Il s'agit d'une protéine qui contient un total de 18 acides aminés en différentes concentrations. La liaison de ces acides aminés forme des chaînes polypeptidiques. Chaque chaîne contient environ mille acides aminés.

-La structure globale de la gélatine est une molécule en forme de baguette se composant des structures hélicoïdales primaire, secondaire et tertiaire [4].

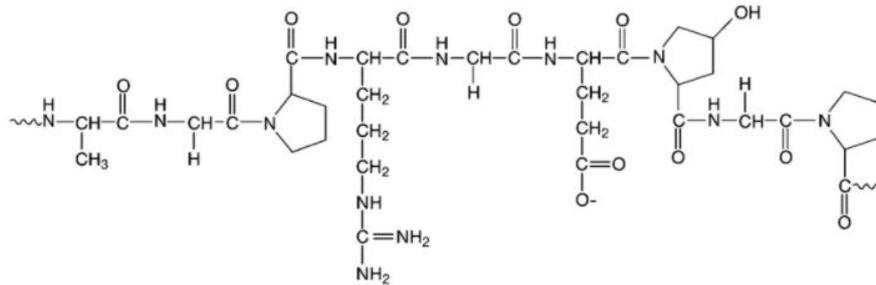


Figure II.2 : Structure de base de la gélatine

- **Le saccharose** est un disaccharide constitué d'une molécule de glucose unie à une molécule de fructose par une liaison glycosidique [5].

- C'est le sucre de table extrait de la canne à sucre. Il a été fourni par Prochima-Sigma.

-sa formule brute : $C_{12}H_{22}O_{11}$

-Sa **masse molaire** est de **342,30 g/mol**

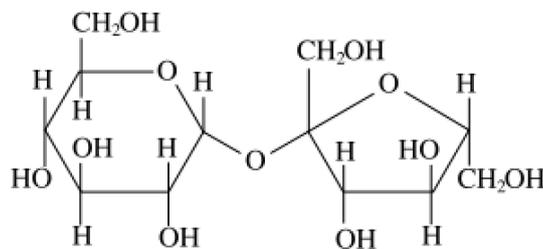


Figure II.3 : Structure chimique du saccharose

- **l'Amidon** est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes. Il a été fourni par Prochima-Sigma.

-Il résulte d'un mélange de deux polysaccharides de structure primaire différente : l'amylose (linéaire) et l'amylopectine (ramifiée), dont les proportions sont variables selon les espèces.

-L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100 μm ; ces granules ont une structure semi-cristalline.

-Il présente une formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ où n est un entier compris en moyenne entre 500 et 1.000 [6].

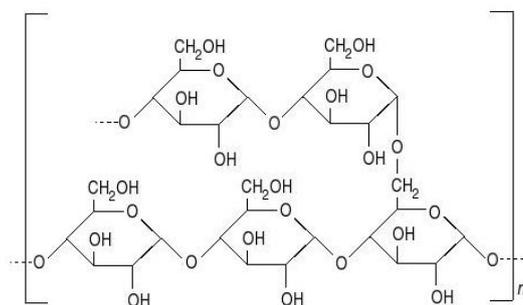


Figure II.4 : Structure chimique de l'amidon

➤ **Adsorbats**

- **Le colorant bleu de méthylène (BM)** qui a été utilisé, a été fourni par Prochima-Sigma. C'est un colorant cationique dont la structure chimique est la suivante :

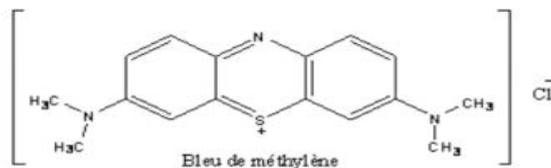


Figure II.5 : Structure chimique du bleu de méthylène

-Il appartient à la famille des azoïques.

- c'est une molécule organique de formule brute $C_{16}H_{18}N_3ClS$.

-Son nom scientifique est Le chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénouthiazin-5-ium.

-Cette molécule est sous forme d'un solide vert sombre donnant une solution bleue dans l'eau [7].

- **Le colorant rouge de méthyle (RM)** qui a été utilisé, a été fourni par notre laboratoire. C'est un colorant anionique dont la structure chimique est la suivante :

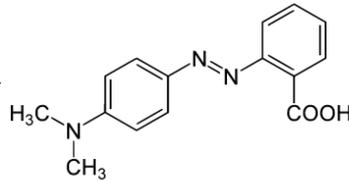


Figure II.6: Structure chimique du rouge de méthyle

- Il est soluble et inodore.
- Sa masse molaire : 269.29 mol/L.
- Il appartient à la famille des colorants acides.
- Sa formule brute $C_{15}H_{15}N_3O_2$.
- Cette molécule est sous forme de poudre cristalline rouge ou violette.
- Il est rouge à pH inférieur à 4,4, jaune au-delà de 6,2 et orange entre les deux [8].

II.2.2. Méthode de travail

1-Bentonite brute

Préparation de la bentonite brute

Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.

Le traitement préliminaire de la bentonite brute consiste à la débarrasser de toutes ces phases cristallines comme (quartz, feldspath, calcite, ...) car ces derniers ont un diamètre qui est plus important que celui des argiles pour cela on a procédé à un :

- Broyage des morceaux de la bentonite brute dans le broyeur.
- Tamisage de la poudre de la bentonite brute de taille inférieure à 2 micromètres.

2-Composites

Mode opératoire général

1- Un mélange dans différents rapport d'argile et précurseur ont été utilisés. Deux types de précurseurs ont été utilisés : le saccharose et la gélatine. Ils ont été homogénéisés et mélangés avec 1,2 mL d'eau déminéralisée par gramme d'argile pour gonfler l'argile et 0,5 mL d'eau déminéralisée par gramme de saccharose pour solubiliser le saccharose dans l'eau. Ces matières premières ont été mélangées et homogénéisées par un petit mélangeur pendant 20 minutes avec une vitesse de 400 tr/min, la procédure a été répétée deux fois pour avoir des nanocomposites homogènes et en donnant la naissance à des hybrides précurseurs caramel-argile.

2- A partir d'une suspension d'amidon à 5 %, on ajoute 30 % de glycérol et 5 % d'argile par rapport à la masse d'amidon en suspension. Soit 45 g d'eau + 2,5 g d'amidon + 0,75 g de glycérol + 0,125 g d'argile. La suspension est chauffée à bain marie à 80 °C sous agitation pendant 5 minutes. Les films sont coulés et séchés à température ambiante.

Les mélanges ont été chauffés dans une étuve à une température de 50°C pour vaporiser l'eau. Après séchage (des composites), le solide est broyé manuellement à l'aide d'un mortier, la poudre ainsi obtenue après tamisage est analysée par différentes méthodes :



Figure II.7: Les composites préparés pour l'analyse

II.3. Méthodes d'analyse

II.3.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) orientée favorablement sous un angle par rapport au faisceau incident (figure II.8) [9], ce qui se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction, par l'observation de raies à partir des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(8)$$

Où :

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å).

θ : angle de diffraction.

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction [10].

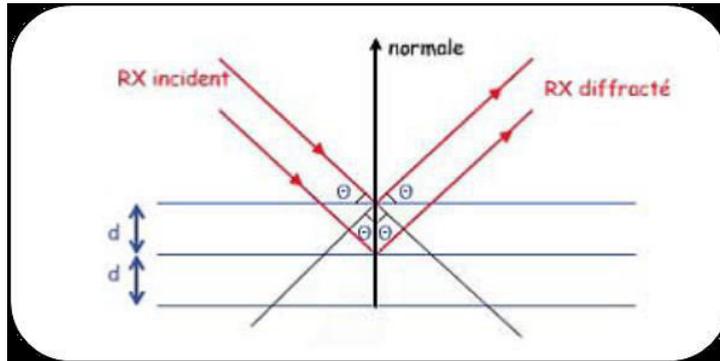


Figure II.8 : Schéma de la diffraction des RX par une famille de plans réticulaires (hkl). d_{hkl} est la distance réticulaire

Nos analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre de poudre de type Rigaku (voir figure II.9).



Figure II.9 : Image du diffractomètre de type (Rigaku)

-L'indexation des différents pics du diffractogramme permet de déterminer les phases cristallines présentes.

➤ Bt-brute

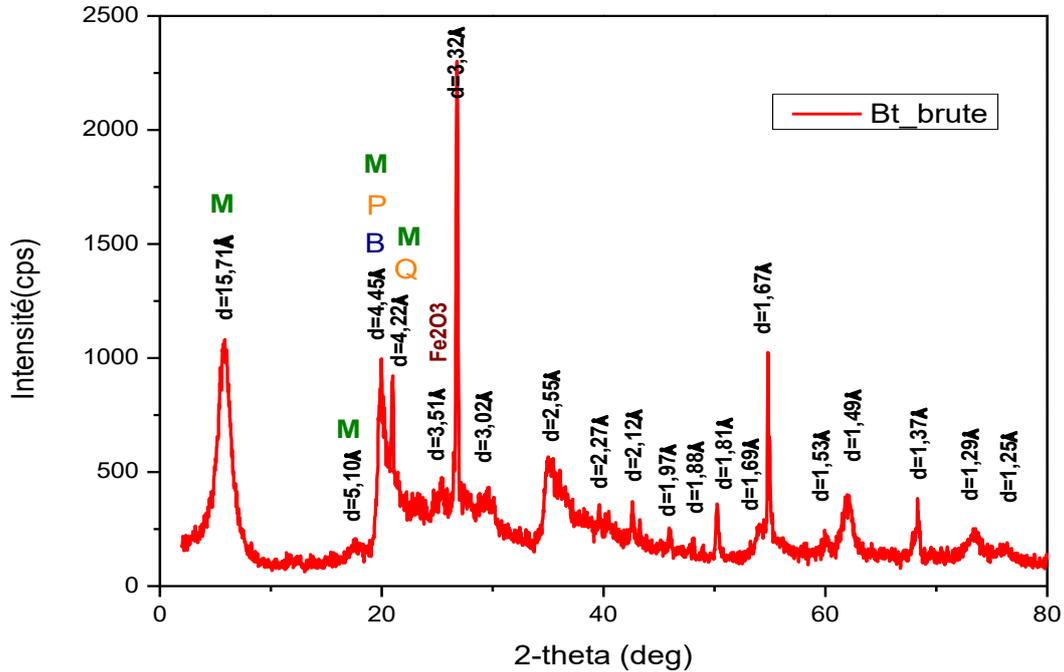


Figure II.10 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la Bt-brute

➤ Interprétation

-D'après le résultat de la diffraction des rayons X (figure II.10), les phases cristallines majeures contenues dans la bentonite brute sont les minéraux suivants : la montmorillonite(M), Quartz(Q), Brucite(B), Portlandite(P), Calcite(C), Periclase(P), CaO₂, Fe₂O₃.

-La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser la nature des minéraux argileux. Comme le montre le spectre de diffraction des rayons X.

-Le diffractogramme DRX de la Bt-brute permet aussi de suivre l'évolution de la distance interfoliaire des composites préparés au cours de ce travail. La bentonite brute présente une distance interfoliaire (d₀₀₁= 15.71 Å) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001) [11].

➤ Bt-sa

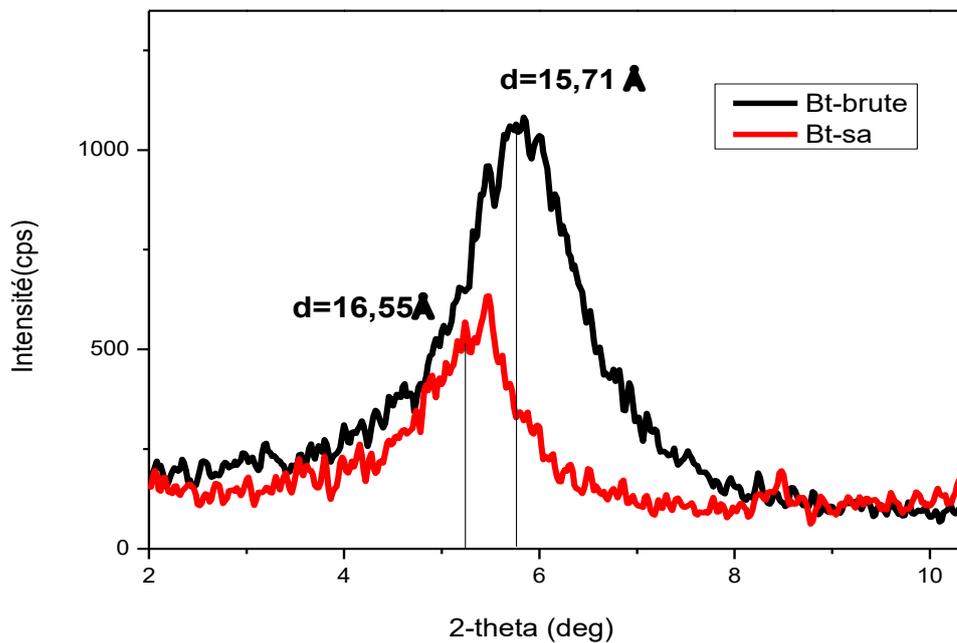


Figure II.11 : DRX de la bentonite brute et le composite (Bt-sa)

➤ Bt-ge

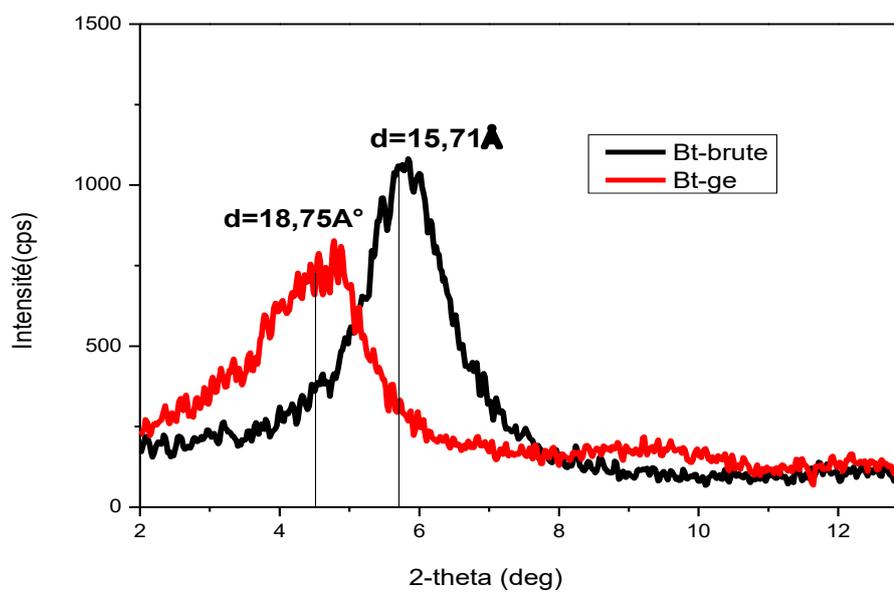


Figure II.12 : DRX de la bentonite brute et le composite Bt-ge

➤ Bt-Am, Bt-Am-gly

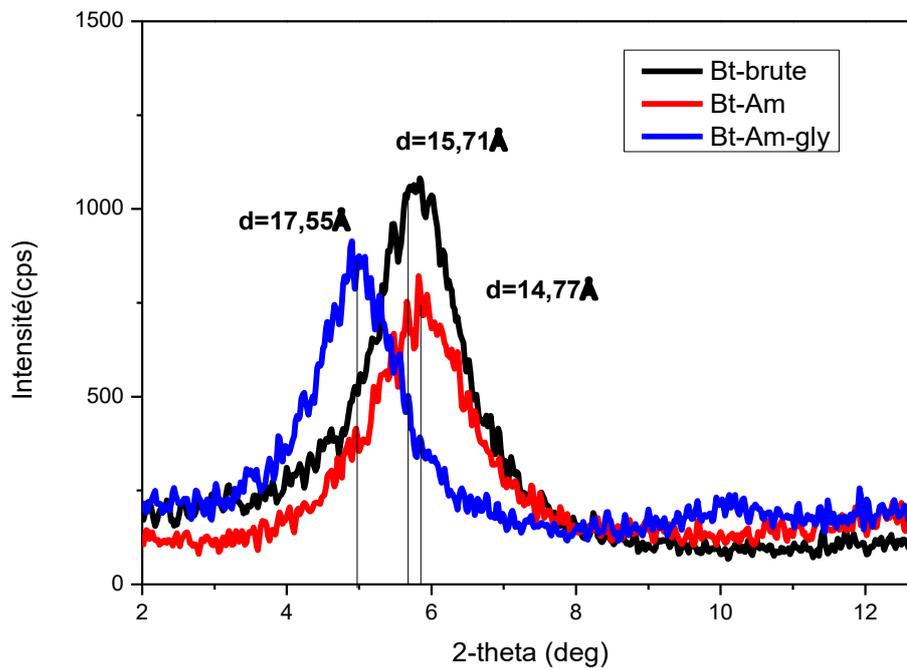


Figure II.13 : DRX de la bentonite brute, les composites Bt-Am et Bt-Am-gly

Tableau II.2 : Distance intercalaire des composites

Matériau	2θ (°)	d001 (Å)
Bt-brute	5.62	15.71
Bt-sa	5.34	16.55
Bt-ge	4.71	18.75
Bt-Am	5.97	14.77
Bt-Am-gly	5.03	17.55

➤ Interprétation

La réussite de l'intercalation est principalement vérifiée par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire d001.

D'après les résultats obtenus par les différents diffractogrammes, l'intercalation obtenue par le composite Bt-gélatine est la plus importante, la distance réticulaire passe de 15,71 Å ($2\theta = 5.62^\circ$) dans la Bt-brute à 18.75 Å ($2\theta = 4.71^\circ$) dans le Bt-ge.

La distance réticulaire est égale à 14.77 Å, 16.55 Å et 17.55 Å pour Bt-Am, Bt-sa et Bt-Am-gly respectivement.

Nous remarquerons une augmentation de 1 – 3Å dans les distances réticulaires des composites préparés, cette augmentation est due à l'intercalation des couches de la bentonite par les produits utilisés.

-Les intercalations obtenues par l'utilisation des molécules de gélatine est plus importante par rapport à celles obtenues par les molécules de saccharose et de l'amidon seul par contre en ajoutant le glycérol avec l'amidon ça a amélioré l'intercalation. Cette différence peut être expliquée par :

-La taille de ces molécules et leur mode d'arrangement dans les galeries de la Bt-brute.

-La géométrie et le volume de la molécule influent directement sur la distance des feuillets intercalés de la Bt-brute. Plus le diamètre moléculaire est grand et plus l'intercalation est importante et la diffusion des produits dans les couches intercalaires est profonde [12].

II.3.2. Spectroscopie (IR)

La spectroscopie d'absorption IR est une méthode physique rapide et qualitative (économique et non destructive), qui permet d'obtenir des informations structurales d'une substance [13].

L'absorption des infrarouges (IR) qui couvre le domaine de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels d'une liaison moléculaire.

L'obtention d'un spectre IR nécessite l'analyse de toutes les longueurs d'ondes émises par la source, après absorption par l'échantillon, se composant de bandes d'absorption correspondant aux différents modes de vibration de la molécule :

-Les vibrations d'élongation, généralement intenses (vibration de longueur).

-Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan (vibration d'angle) [10-13].

Pour l'analyse de nos échantillons nous avons utilisé l'appareil de type (Carry 600 , serie FITR) qui est illustré dans la figure II.14 :



Figure II.14 : Photo de spectromètre infrarouge FITR/NIR

Le but de cette méthode est de vérifier la formation des composites préparés au cours de ce travail en comparant le spectre IR de la Bt-brute avec les spectres IR des composites avec l'apparition ou la disparition de certains pics.

Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Le Tableau II.3 présente les bandes d'absorptions caractéristiques de la Bt-brute comparées avec la littérature, qui résultent de l'examen du spectre IR de la bentonite brute.

Tableau II.3 : Bandes d'absorption caractéristique de la Bt-brute

	ν (cm ⁻¹): OH	ν (cm ⁻¹): Si-O	ν (cm ⁻¹):Si-O-M	ν (cm ⁻¹): M-OH
Bt-brute	1635,3617	987	676	916

M=Al, Fe et Mg.

➤ *Interprétation*

-La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ centrée à 1635cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

-Le pic situé à 3617 cm⁻¹ correspond aux vibration d'élongations de la liaison des groupements O-H de la molécule d'eau de la couche octaédrique liée à un atome de Al et Mg ou bien a deux atomes de Al .

-Une bande très intense située entre 900-1200 cm⁻¹ centrée à 987 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O.

-Une bande faible située en 600-800 cm⁻¹ centrée a 676 cm⁻¹ correspond aux vibrations des liaisons Si-O-M.

-Une bande intense située à 916cm^{-1} qui correspond aux vibrations de la liaison M-OH avec M (AL ou le Fe).

-la bande située à 1423 cm^{-1} correspond aux vibrations antisymétriques de la calcite.

-la bande située à 769 cm^{-1} on l'attribue au quartz [13].

➤ Bt-sa

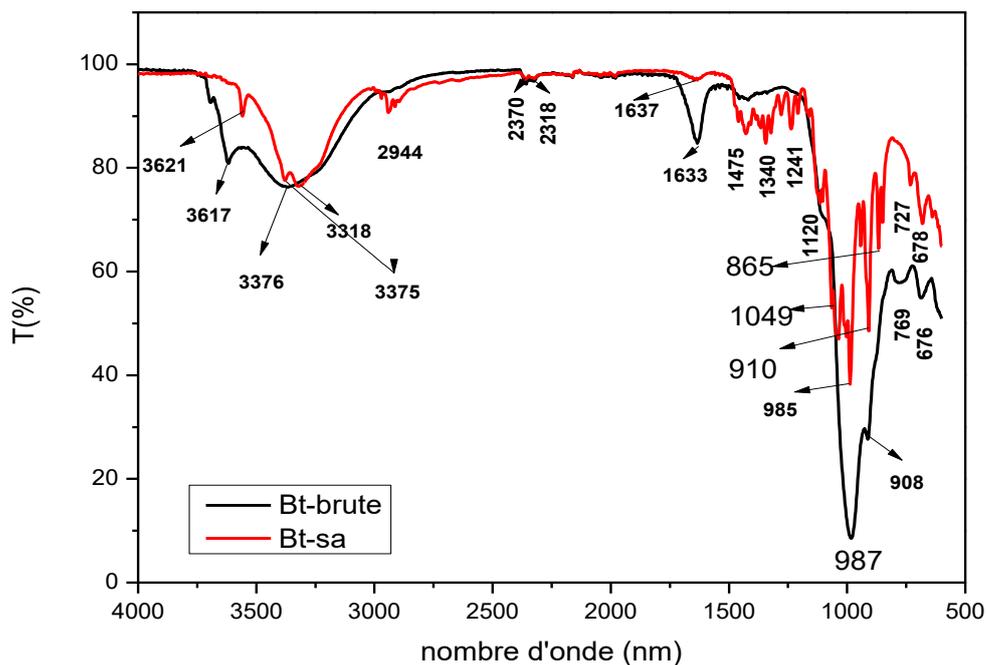


Figure II.15: Spectre IRTF de la **Bt-brute** et le **Bt-sa**

➤ Interprétation

-Vibration de valence des grps OH centrée à 3318 cm^{-1} .

-Vibration de valence de la liaison Si-O centrée à 985 cm^{-1} .

-Les vibrations de déformation des liaisons O-H centrées a 1637 cm^{-1} .

-Les bandes situées entre $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées au pyranose et aux anneaux de furanose.

-Les vibrations d'él. OH première harmonique du saccharose est centrée à 1475 cm^{-1} .

- 2318 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'él. O-H et C-C.

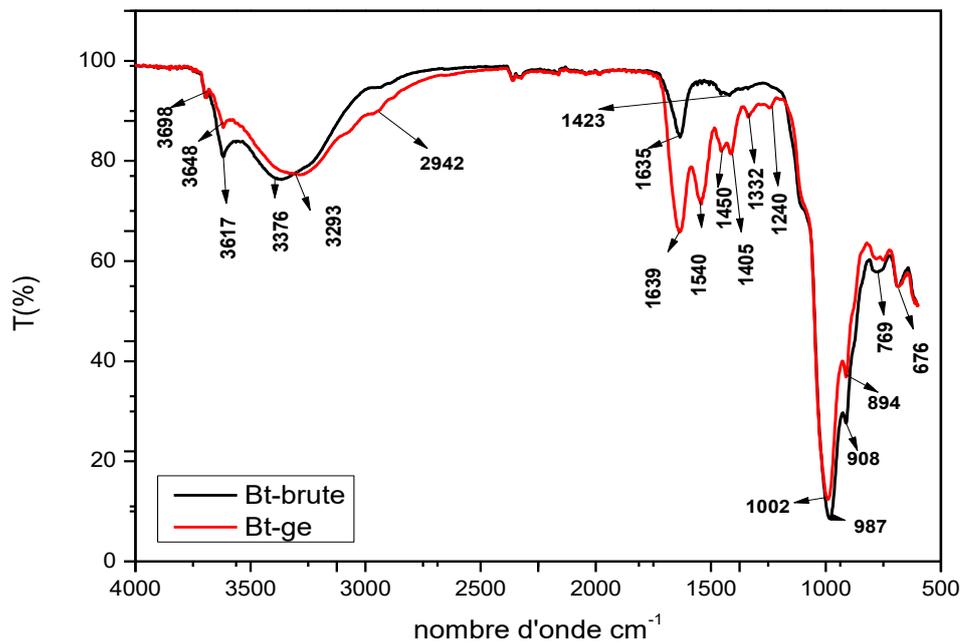
➤ **Bt-ge**

Figure II.16 : Spectre IRTF de la **Bt-brute** et le **Bt-ge**

➤ *Interprétation*

- Vibration de valence de la liaison Si-O centrée à 1002 cm^{-1} .
- $3376\text{-}3617 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH.
- Les bandes de vibrations des Al-OH sont observées entre 910 et 913 cm^{-1} pour la bentonite modifiée.
- Vibration de valence de la liaison Si-O centrée à 1002 cm^{-1}
- 1640 cm^{-1} est attribuée aux groupes CH_2 .
- 1405 cm^{-1} est attribuée à la bande CO.

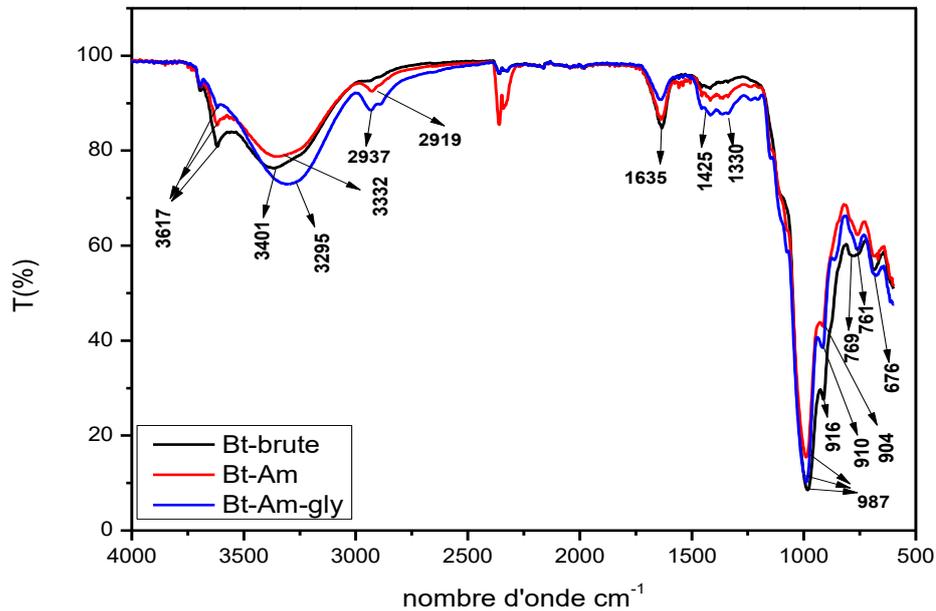
➤ **Bt-Am , Bt-Am-gly**

Figure II.17 : Spectre IRTF de la **Bt-brute** , le **Bt-Am** et le **Bt-Am-gly**

➤ *Interprétation*

-900-1200 cm^{-1} centrée à 987 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

-910 et 904 cm^{-1} correspondent aux vibrations des Al-OH dans les composites Bt-Am, Bt-Am-gly respectivement.

-3100-3800 cm^{-1} centrée à 3332 cm^{-1} et 3295 cm^{-1} pour le Bt-Am et le Bt-Am-gly respectivement correspondent aux vibrations d'élongation du groupement O-H présent dans l'amidon et le glycérol.

-1000-1700 cm^{-1} c'est la région des saccharides qui caractérise la vibration d'élongation des liaisons C-C et C-O présent dans l'amylose et l'amylopectine.

-On observe une réduction et une petite déviation des bandes d'absorptions caractéristique de la bentonite brute pour les composites, ainsi l'apparition de nouvelles bandes d'absorption provenant de la matière organique présente dans les composites.

Donc ces spectres confirment bien l'interaction des groupes carbonés dans notre bentonite.

II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DSC)

Le comportement d'un matériau lors d'un changement de température révèle une grande partie de ses propriétés chimiques et physico-chimiques.

Le principe de la DSC (calorimétrie différentielle à balayage) c'est de mesurer la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser et une référence. Cette mesure permet d'observer les transitions de phase et de mesurer l'énergie mise en jeu au cours de la transition [6].

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour mesurer la variation de masse des échantillons en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée [4].

Pour cette analyse thermogravimétrique nous avons utilisé l'appareil type (G600) illustré dans la figure II.18.



Figure II.18 : Photo du thermogramme de type (G600)

Les composites Bt-sa et Bt-ge ont été mis sous un chauffage de la température ambiante jusqu'à 800 °C sous flux d'azote.

➤ **Bt-sa et Bt-ge**

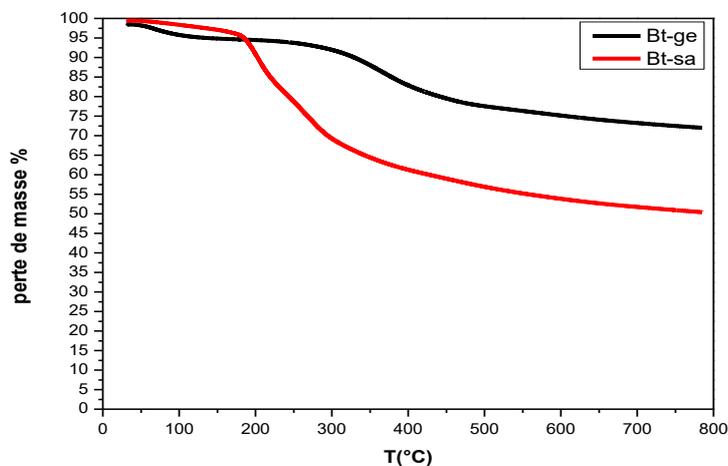


Figure II.19 : Courbe TG du Bt-sa et Bt-ge

➤ *Interprétation*

Les thermogrammes illustrés par la figure II.19 et la figure II.20 représentent la dégradation thermique des composites Bt-sa et Bt-ge, ces derniers se décomposent en deux étapes :

-La première étape se produit aux alentours de 100°C et qui se traduit par la perte d'eau adsorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interlamellaires avec une perte de masse de 5%. La dégradation de la deuxième étape se produit entre 200-300 °C pour le Bt-sa et 300-400°C pour le Bt-ge avec une perte de masse totale de 45% de poids pour le Bt-sa et de 25% de poids pour le Bt-ge et qui correspond à la libération d'eau aussi formée par la condensation des groupements silanol. Il s'agit de l'eau issue de la déhydroxylation des feuillets [13].

Après chauffage de 400 à 800°C on observe une région presque plate sans perte de poids.

II.3.4. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF)

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X (voir figure II.21). Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes [14]. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon [15].

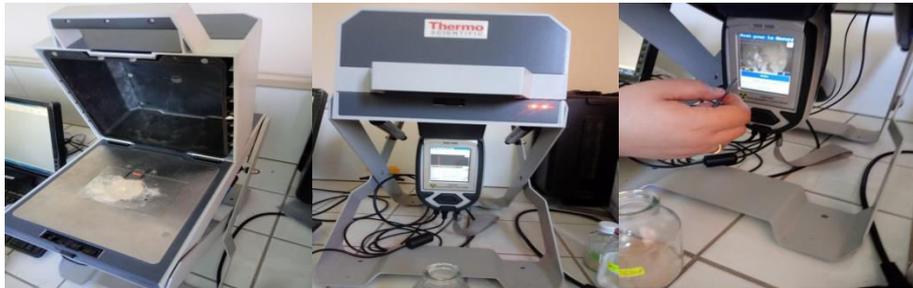


Figure II.20 : Photo de XRF (Thermo science)

Les résultats d'analyses XFR sont regroupés dans les tableaux (II.4-8) :

➤ **Bt-brute**

Tableau II.4 : Composition chimique de la bentonite brute

Composition	Mg	Al	Bal	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
%	0.765	3.65	59.45	19.23	0.140	0.311	0.437	1.10	2.51	1.12	0.042	0.095	0.043	10.96
	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Si	Zr	Nb	Cd	Sn	W	Pb	Bi	
%	0.015	0.008	0.015	0.007	0.004	0.023	0.016	0.004	0.002	0.002	0.035	0.002	0.002	

➤ **Bt-sa**

Tableau II.5 : Composition chimique du composite Bt-sa

Composition	Mg	Al	Bal	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn
%	0.439	3	68.45	17.24	0.033	0.181	0.188	0.795	2.31	0.619	0.020	0.024
	Cu	Zn	As	Rb	Si	Zr	Nb	Cd	W	Pb	Cr	Fe
%	0.005	0.007	0.003	0.003	0.013	0.008	0.003	0.002	0.022	0.001	0.054	6.57

➤ **Bt-ge**

Tableau II.6 : Composition chimique du composite Bt-ge.

Composition	Mg	Al	Bal	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Ba
%	0.51	3.63	63.05	19.82	0.080	0.239	2.78	0.843	0.029	0.073	0.01	0.013
	Co	Cu	Zn	As	Rb	Si	Mo	Rb	Fe	Pb	Bi	W
%	0.01	0.005	0.050	0.004	0.004	0.019	0.001	0.001	7.91	0.003	0.001	0.078

➤ **Bt-Am**

Tableau II.7 : Composition chimique du composite Bt-Am

Composition	Mg	Al	Bal	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr
%	0.994	X	62.68	19.71	0.090	0.222	0.203	0.941	2.56	0.813	0.023	0.069
	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Cd	W	Pb	
%	7.79	0.008	0.007	0.004	0.003	0.015	0.008	0.003	0.002	0.037	0.001	

➤ **Bt-Am-gly**

Tableau II.8 : Composition chimique du composite Bt-Am-gly

Composition	Mg	Al	Bal	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe
%	0.555	4.80	55.28	24.65	0.150	0.278	0.315	1.15	3.40	1.10	0.027	0.093	0.017	8.07
	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Pd	Ag	Cd	Ba	W
%	0.006	0.009	0.009	0.004	0.002	0.007	0.007	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.006	0.048

II.3.5. Spectrophotométrie (UV-Visible)

La spectrophotométrie d'absorption de l'ultraviolet et du visible est une méthode d'analyse quantitative qui est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques [16].

Cette méthode d'analyse (optique) qui utilise la variation d'intensités d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise [16].

La loi de Beer-Lambert relie l'intensité d'absorption à la concentration de la solution du composé, et vérifie que l'absorbance est proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé par le faisceau lumineux et à la concentration du composé en solution [16,17].

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots\dots\dots(9)$$

Où : **A** : Absorbance de la solution ;

L : Largeur de la cellule contenant la solution ;

c : Concentration du composé en solution ;

ε (constante) : Coefficient d'extinction molaire du composé (constante) [17].

-La loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. A cause des interactions chimiques qui se passent entre les molécules à forte concentration, pour cela il est nécessaire de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé [17].

L'appareil utilisé pour le dosage des colorants est illustré dans la figure II.22 :



Figure II.21 : Photo de l'UV-VISIBLE de type Optizen 2120UV

II.4. Conclusion

Quatre composites Bt-sa, Bt-ge, Bt-Am, Bt-Am-gly, ont été préparés à base de bentonite brute de Maghnia.

La caractérisation a été réalisée par spectroscopie Infra Rouge, DRX, XRF et ATG qui ont confirmé la formation des composites à base de BT-brute.

Dans la partie qui suit, ces composites seront appliqués à la rétention des colorants tels que le bleu de méthylène et le rouge de méthyle.

Références bibliographiques

- [1] E. Bentata , S. Sassi , R. Belkhalai , 2020. Élimination des colorants par adsorption sur un support solide en milieux aqueux. Mémoire de master, Universitaire Ahmed Zabana de Relizane.
- [2] K. Winnacker , L. Kuchler , 2003. Chimie organique (3ème partie), Traité de chimie appliqué.
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu , N. Selvaraju , 2013. Sequestration of dye from textile industry Wastewater using agricultural waste products as adsorbents, *J. of Envir. Chem. Engin.* 629-641.
- [5] Z. Boussaboun , 2016. Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques. Mémoire en génie de la construction, école de technologie supérieure. A Montréal.
- [4] S. Bousba-Bazid , 2015. Etudes spectrale et microscopique du système gelatine/carboxymethylcellulose sodique en absence et en présence de NaCl, CaCl₂ et du glucose dans le domaine alimentaire. Mémoire de doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif.
- [6] J.A. Mbey , 2013. Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Mémoire de doctorat. Université de Lorraine.
- [7] C. Chahida , 2018. La décontamination de quelques colorants par des argiles et des composites. Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.
- [8] M. Rechache , 2019. Synthèses et caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de polymère. Mémoire de doctorat. Université Oran Ahmed Benbella.
- [9] J.P. Eberhart , 1989. Analyse Structurale et Chimique des Matériaux, Ed Dunod.

[10] N. Bakhtaoui , 2015. Synthèse, caractérisations des composites à base d'argile et application à l'environnement. Mémoire de master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed Boudiaf.

[11] F. Mehdi , 2014. Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide). Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.

[12] S. Mouaziz , 2012. Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium –Application à l'adsorption du bleu Telon. Mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen.

[13] I. Chenafa , A. Belkacem , 2017. Préparation d'un Nouveau Composite à Base du Copolymères Dérivés du Poly (4-vinylpyridine) et la Bentonite. Mémoire de Master Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent.

[14] B. Idris Khodja , F.Z. Mostefai, 2018. Contribution à l'élimination d'un colorant anionique en solution aqueuse par adsorption sur un organoargile : Optimisation du procédé. Mémoire de master, Université Dr. Tahar Moulay Saida.

[15] O. Bouzid, N. Fenniche , 2013. Caractérisation et décontamination des eaux de purge des réservoirs de pétrole situés proche de port de Bejaia sur support naturel – bentonite activée. Mémoire de master, Université A. Mira– Bejaia.

[16] Frejsek , 2002. Analyse de l'eau : aspect réglementaire et technique, p358, édition CRDP d'aquitaine.

[17] F. Rouessac , A. Rouessac , D. Cruche, 2004. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Livre, Edition Dunod.

Chapitre III :
Résultats et discussions

III.1 Introduction

Dans cette partie de travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du rouge de méthyle (RM) par les adsorbants suivants :

- Bentonite brute.
- Composites à base de bentonite brute (Bt-sa, Bt-ge, Bt-Am, Bt-Am-gly).

Toutes les manipulations se sont effectuées à température ambiante dans des béchers de 25mL.

Le protocole se déroule comme suit :

25 mg d'adsorbant est mis en suspension dans 25 mL d'une solution de colorant à concentration désirée 100 mg/L. Les suspensions sont alors agitées durant un temps t , puis centrifugées.

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

III.2 Préparation de la solution mère des colorants (BM) et (RM)

Les solutions mères des colorants (BM) et (RM) de 1 g/L ont été préparées par dissolution de 500 mg du colorant dans 500 mL d'eau distillée. L'obtention d'une solution homogène de couleur bleu pour le (BM) et rouge pour le (RM) était après agitation de 12 H.

Les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

III.3 Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir de solution mère de colorant à 1 g/L. Nous avons choisi la concentration de 20 mg/L.

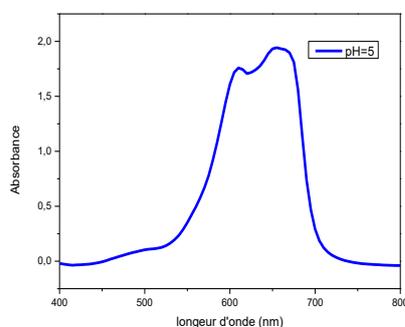


Figure III.1 : Détermination de λ_{max} (BM)

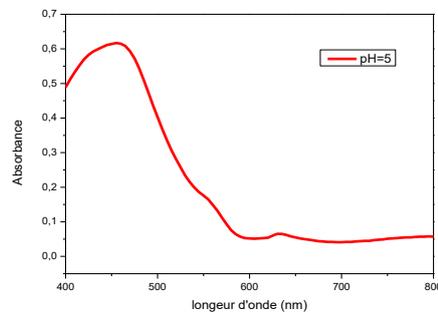


Figure III.2 : Détermination de λ_{max} (RM)

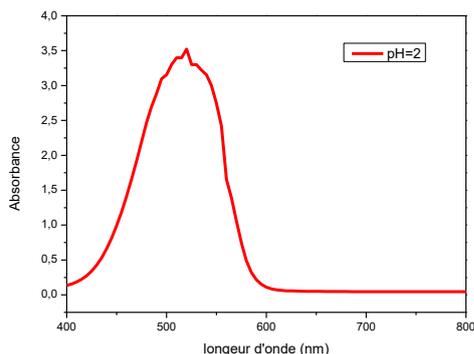


Figure III.3 : Détermination de λ_{\max} (RM)

-D'après la **Figure III.1** : Pour le BM (pH=5) la longueur d'onde maximale obtenue est égale à $\lambda_{\max} = 655$ nm.

- D'après la **Figure III.2** : Pour le RM (pH=2) la longueur d'onde maximale obtenue est égale à $\lambda_{\max} = 520$ nm.

- D'après la **Figure III.3** : Pour le RM (pH=5) la longueur d'onde maximale obtenue est égale à $\lambda_{\max} = 455$ nm.

A partir de ce résultat, on a procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage (figure III.4-6) pour les colorants utilisés afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée.

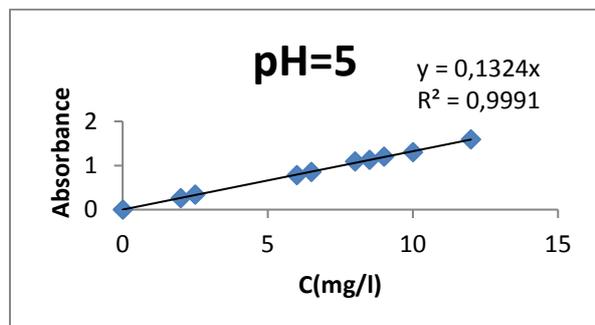


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage du BM

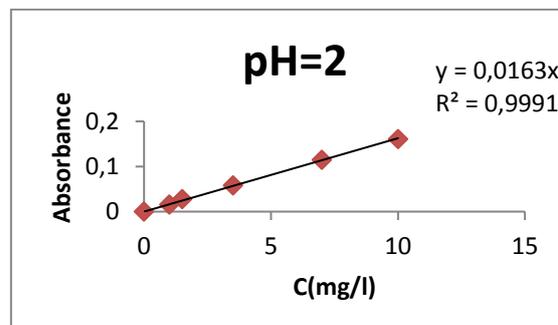


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du RM

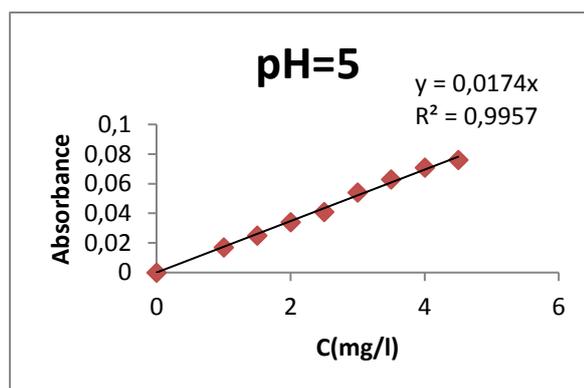


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage du RM

Les résultats obtenus montrent que la loi de Beer-Lambert est respectée dans le domaine 1-20mg/L de la concentration en colorant.

III.4 Adsorption des colorants par les composites préparés et la bentonite brute

III.4.1 Effet de pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption des colorants par les adsorbants, l'adsorption se fait en deux milieux différents (pH=2, pH=5). Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du colorant en fonction du pH. L'ajustement de pH a été réalisé par une solution de HCl de concentration (0.1M). L'agitation se fait pendant 60 minutes puis les solutions sont centrifugées pendant 10 minutes à 4000 tours/min, les filtrats sont ensuite analysés par UV-visible.

a) Bt.brute

Tableau III.1 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par la bentonite brute

Bentonite brute	% à pH=2	% à pH=5
BM	98,53	99,46
RM	95,95	38,74

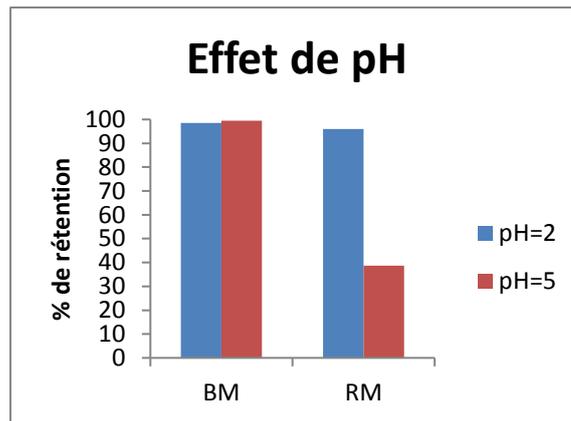


Figure III.7 : Histogramme d’adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par la bentonite brute en fonction de pH

Les résultats du tableau III.1 et de la figure III.7 montrent que le taux d’adsorption passe de 98,53% à 99,46 % pour le BM et 95,95 % à 38,74% pour le RM, respectivement de pH acide à pH neutre. L’acidité du milieu n’améliore pas l’adsorption pour le BM, contrairement au RM où elle améliore fortement l’adsorption.

b) Bt-sa

Tableau III.2 : Pourcentages de l’adsorption des colorants par le composite Bt-sa

Bt-sa	% à pH=2	% à pH=5
BM	99.33	99,56
RM	87.54	81.27

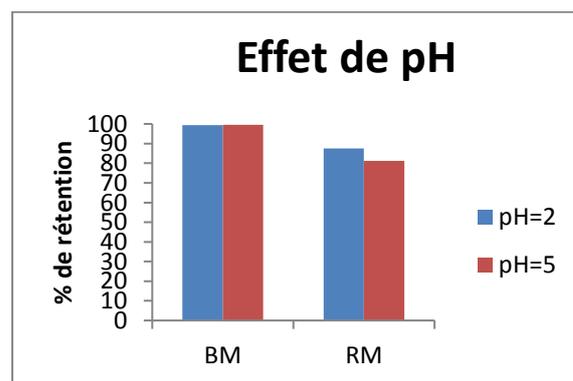


Figure III.8 : Histogramme d’adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par Bt-sa en fonction de pH

Les résultats du tableau III.2 et de la figure III.8 montrent que le taux d'adsorption passe de 99,33% à 99,56 % pour le BM et de 87,54 % à 81.27% pour le RM, respectivement à pH=2 et pH=5.

c) Bt-ge

Tableau III.3 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par le composite Bt-ge

Bt-ge	% à pH=2	% à pH=5
BM	88,99	98.44
RM	95.52	87.02

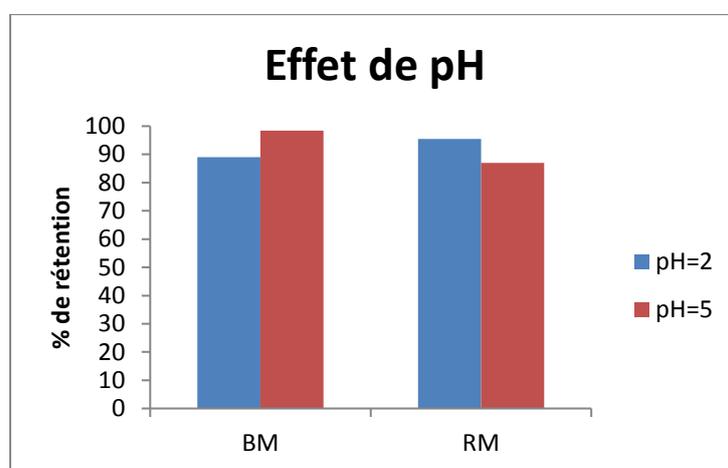


Figure III.9 : Histogramme d'adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par le composite Bt-ge en fonction de pH

Les résultats du tableau III.3 et de la figure III.9 montrent que le taux d'adsorption passe de 88.99% à 98.44 % pour le BM et de 95.52 % à 87.02% pour le RM, respectivement à pH=2 et pH=5.

d) Bt-Am

Tableau III.4 : Pourcentages de l'adsorption des colorants par le composite Bt-Am

Bt-Am	% à pH=2	% à pH=5
BM	98,99	99.23
RM	97.73	77.71

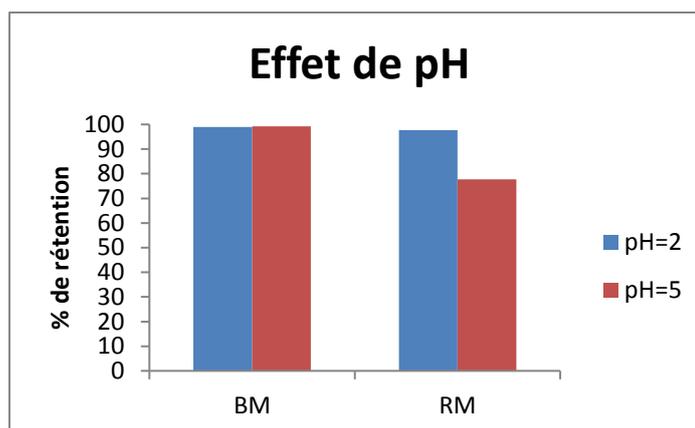


Figure III.10 : Histogramme d’adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par le composite Bt-Am en fonction de pH

Les résultats du tableau III.4 et de la figure III.10 montrent que le taux d’adsorption passe de 98.99% à 99,23 % pour le BM et de 87,54 % à 81.27 % pour le RM, respectivement à pH=2 et pH=5.

e) Bt-Am-gly

Tableau III.5 : Pourcentages de l’adsorption des colorants par le composite bt-Am-gly

Bt-Am-gly	% à pH=2	% à pH=5
BM	99.19	97.53
RM	96.19	85.58

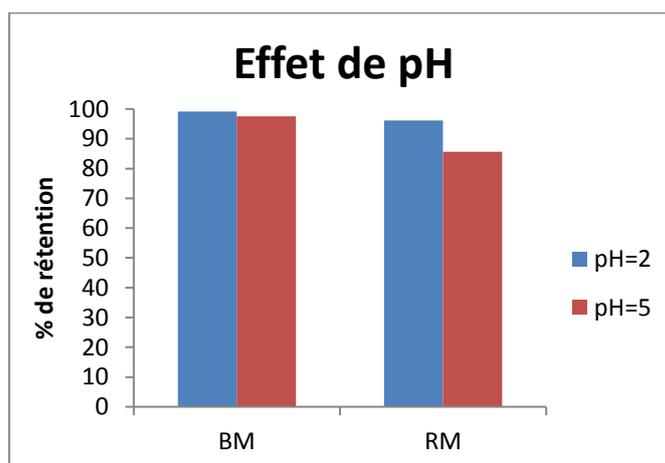


Figure III.11 : Histogramme d’adsorption des colorants bleu de méthylène et rouge de méthyle par le composite Bt-Am-gly en fonction de pH

Les résultats du **tableau.III.5** et de la **figure III.11** montrent que le taux d'adsorption passe de 99,19% à 97.53 % pour le BM et de 96.19 % à 85.58 % pour le RM, respectivement à pH=2 et pH=5.

III.4.1.1 Conclusion

D'après ces résultats, il en ressort que l'adsorption des colorants (BM et RM) sur les adsorbants dépend fortement du pH de la solution, car la variation de pH entraîne la variation du degré d'ionisation de la molécule adsorbante et les propriétés de surface de l'adsorbant [1].

L'acidité du milieu n'améliore pas l'adsorption pour le BM, contrairement au RM où l'acidité du milieu améliore fortement l'adsorption.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité du bleu de méthylène adsorbé sur nos composites augmente avec l'augmentation du pH, ceci est expliqué par l'ajout des cations H^+ pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de l'argile au niveau des bords, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide [2]. Par ailleurs quand le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ , donc la charge de l'argile est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du BM.

L'adsorption du BM par nos composites a atteint son maximum pour pH=5.

La rétention du rouge de méthyle est plus favorable dans le milieu acide, ceci est dû à l'influence de l'ajout des cations H^+ sur la micelle de la bentonite qui provoque la fixation du colorant chargé négativement, à pH fortement acide, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre la surface de l'argile fortement chargée positivement et la forme acide (anionique) du colorant chargé négativement. De plus le phénomène d'agglomération des particules diminue [3].

On remarque que l'amélioration de l'adsorption par les composites est supérieure à celle de bentonite seule.

III.4.2 Cinétiques d'adsorption des colorants

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant et les adsorbants. Pour établir cette adsorption, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du rouge de méthyle (RM) de concentration initiale de 100 mg/L en contact avec une masse de 25mg d'adsorbant à différents temps (5-120 minutes) représentée dans les (figure III.12-16) selon l'équation : $q_e = f(t)$. À la fin de chaque intervalle les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation. Les solutions obtenues sont analysées par spectrométrie UV-Visible.

a) Bentonite brute :

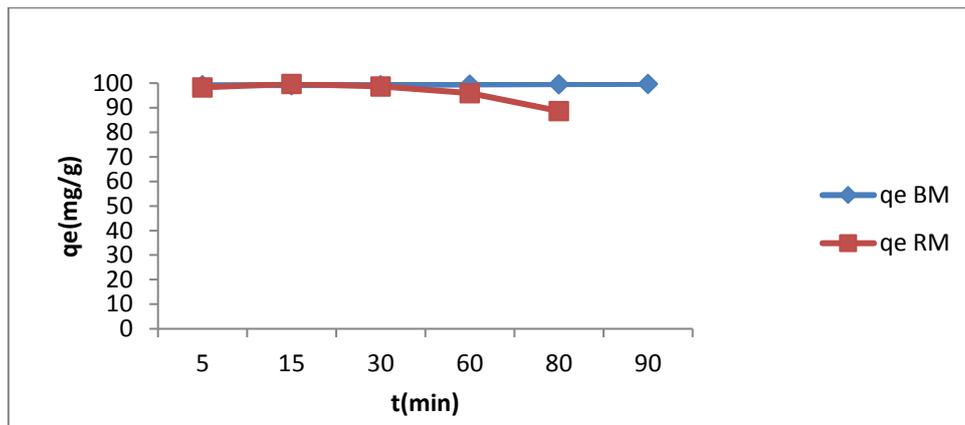


Figure III.12 : Cinétiques d’adsorption du BM et RM par la bentonite brute

La figure III.12 montre que la vitesse d’adsorption est rapide au début du processus pour les deux colorants BM et RM avec un taux d’élimination de l’ordre 99.13%,98.28% respectivement de bleu de méthylène et le rouge de méthyle et devient de plus en plus très lente au cours du temps d’agitation pour atteindre l’équilibre avec un maximum d’adsorption de bleu de méthylène qui atteint un pourcentage de l’ordre de 99.69% et 99.69% pour le rouge de méthyle. L’adsorption rapide est probablement due à l’abondance des sites actifs sur la surface de la bentonite. Cette étude a montré pour les deux colorants que 5 min d’agitation est suffisante pour atteindre l’équilibre pour le BM et 15 min pour RM.

b) Bt-sa

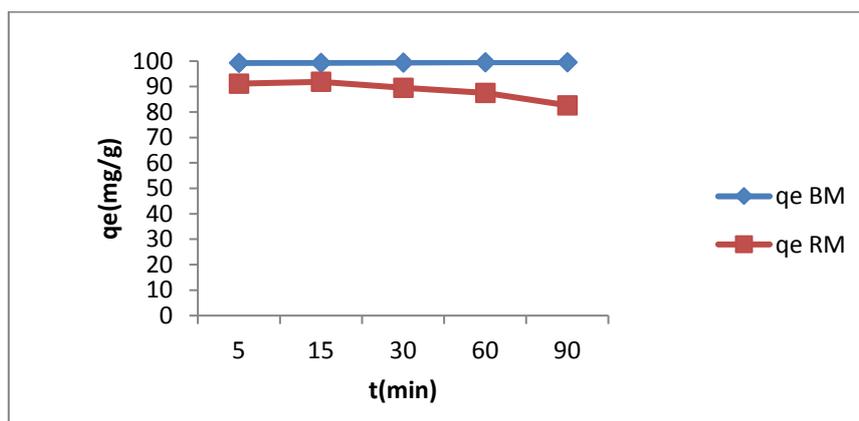


Figure III.13 : Cinétiques d’adsorption du BM et RM par Bt-sa

La cinétique d'adsorption du colorant sur l'adsorbant Bt-sa présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre pour le BM et d'une petite diminution pour le RM. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est de 5 minutes pour le couple (BM/Bt-sa) et de 15 minutes pour le couple (RM/Bt-sa).

c) Bt-ge

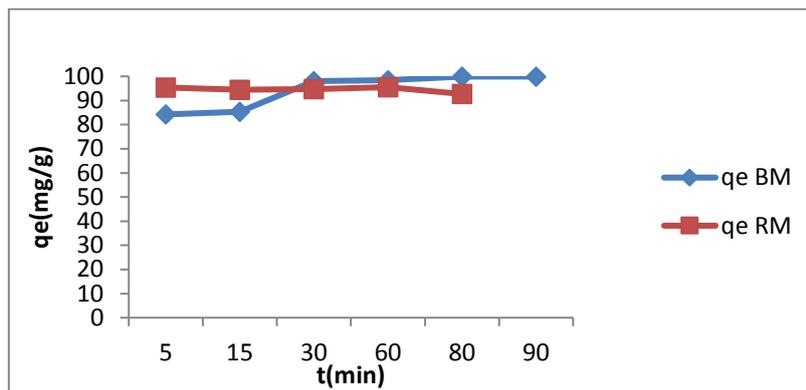


Figure III.14 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-ge

La figure III.14 représente l'effet du temps de contact de la rétention du BM et RM par le composite Bt-ge d'où on remarque que la cinétique d'adsorption atteint son équilibre après 30 minutes de rétention pour les deux colorants.

d) Bt-Am

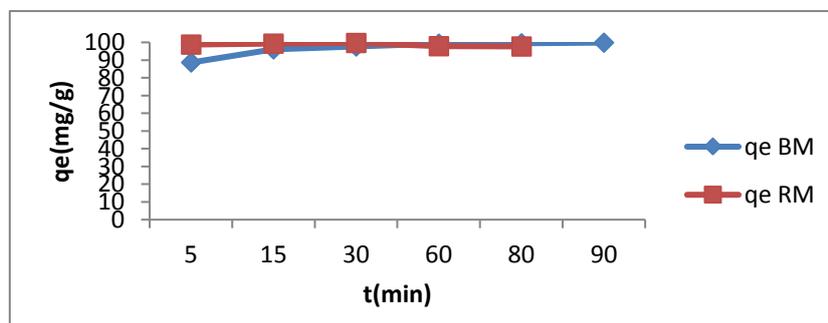


Figure III.15 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-Am

La figure III.15 représente la cinétique de composite Bt-Am en fonction du temps et les résultats obtenus montre que la rétention est la même pour les deux colorants.

L'élévation du temps de contact provoque une légère augmentation de l'adsorption des colorants pour atteindre un maximum de 99.87 % pour le BM et 99.69% pour le RM entre 15 et 90 minutes.

On remarque qu'on a les mêmes pourcentages d'adsorption des colorants.

e) Bt-am-gly

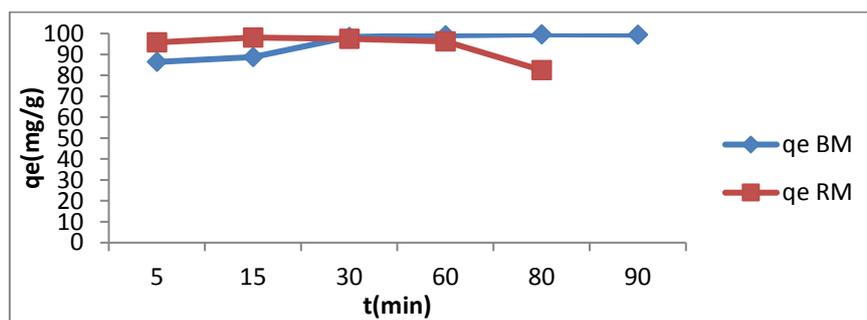


Figure III.16 : Cinétiques d'adsorption du BM et RM par Bt-Am-gly

L'adsorption des colorants varie que peu en fonction du temps, pour atteindre un maximum de 99.61% pour le BM 98.09% pour le RM traitée de 5 à 90 minutes. L'analyse de ces données montre que la quantité de colorant adsorbée est à son maximal dès les cinq premières minutes pour le RM.

III.4.2.1. Conclusion

Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et les deux colorants. Il est de l'ordre de 99% d'où la bentonite ainsi que les composites préparés sont de très bons adsorbants pour les colorants anioniques et cationiques.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption sur les différents composites est de 30 minutes pour le Bleu de méthylène et 15 minutes pour le rouge de méthyle.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption de RM est atteint dès les premières 5 minutes, et la cinétique présente une allure caractérisée par une forte adsorption de colorant dès les premières minutes de contact, suivie d'une lente augmentation jusqu'à atteindre l'équilibre.

Le temps d'équilibre pour l'adsorption des colorants sur les composites est instantané.

Pour les différents composites le pourcentage de rétention du bleu de méthylène est de 99.90% pour le Bt-ge qui est supérieur à celle du Bt-Am qui est de 99.87 %, du Bt-Am-gly qui est de 99.61% et du Bt-sa qui est de 99.56.

III.4.2.2 Modélisation de la cinétique

Pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier et deuxième ordre.

- **Log (q_e – q_t)** en fonction du temps pour la détermination de K₁ (cas du 1er ordre).
- **t/q_t** en fonction du temps pour la détermination de K₂ (cas du pseudo second ordre).

➤ **Bt.brute**

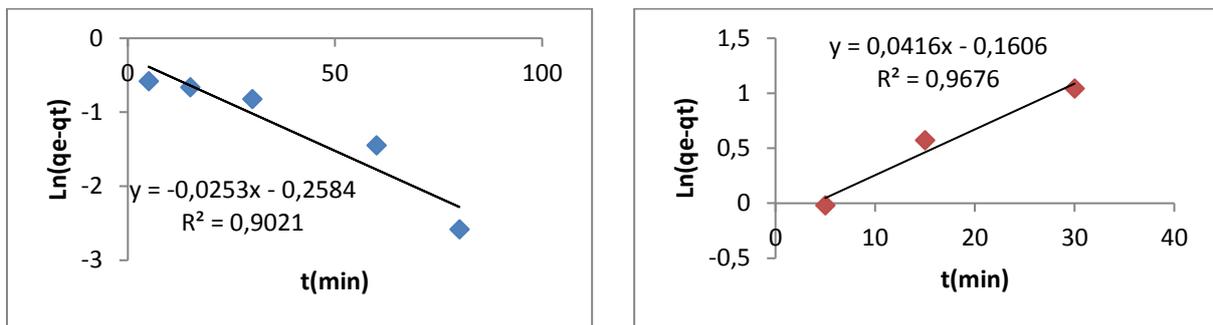


Figure III.17 : Constante de vitesse pour le pseudo 1er ordre (Adsorption par la Bt.brute) pour le BM et le RM

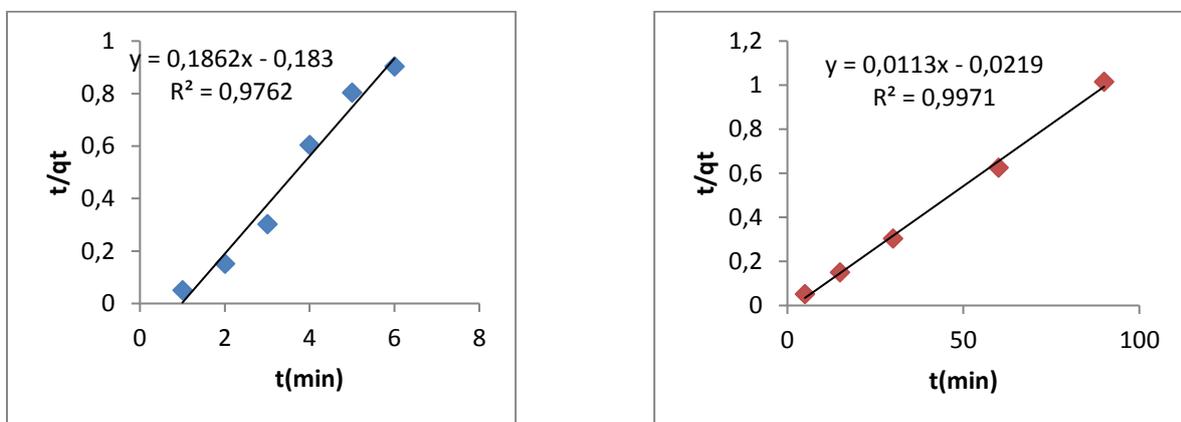


Figure III.18 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la Bt.brute) pour le BM et le RM

➤ Bt-sa

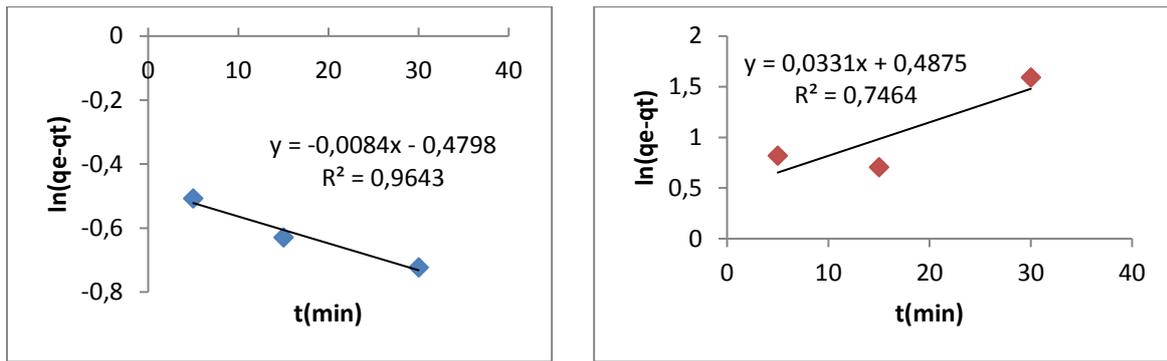


Figure III.19 : Constante de vitesse pour le 1er ordre (Adsorption par la Bt-sa) pour le BM et le RM

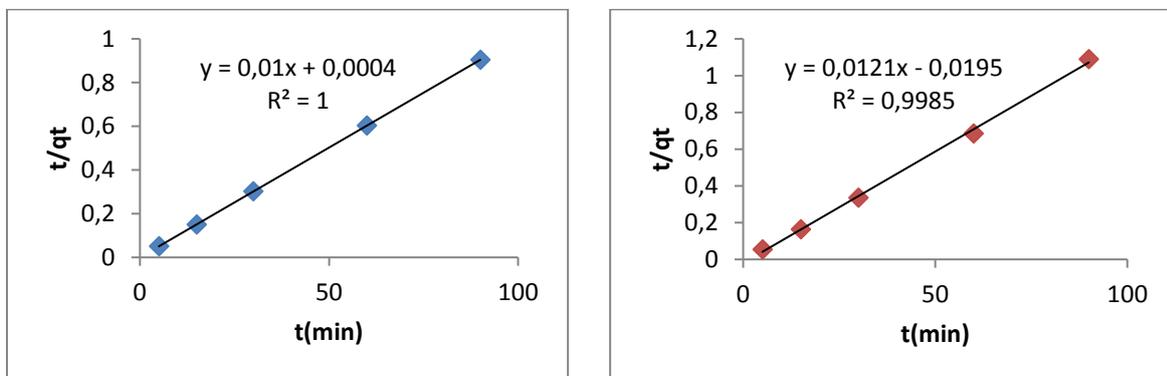


Figure III.20 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la bt-sa) pour le BM et le RM

➤ Bt-ge

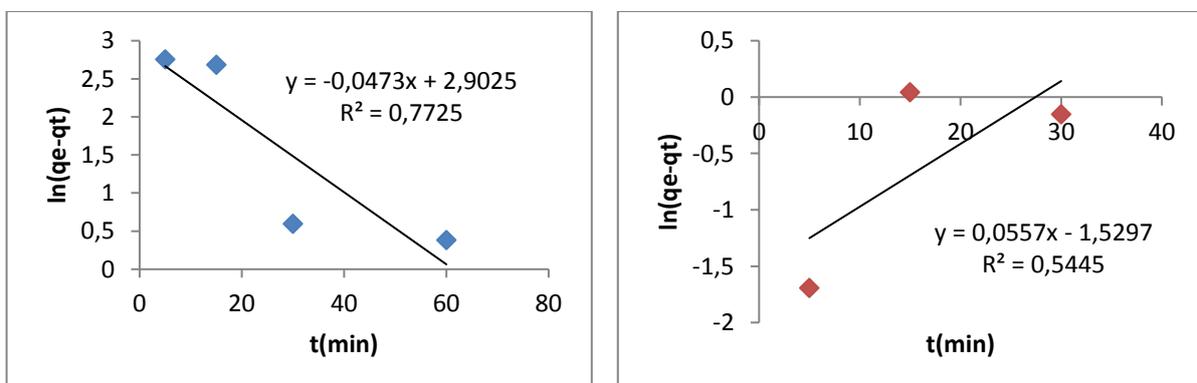


Figure III.21 : Constante de vitesse pour le 1er ordre (Adsorption par la Bt-ge) pour le BM et le RM

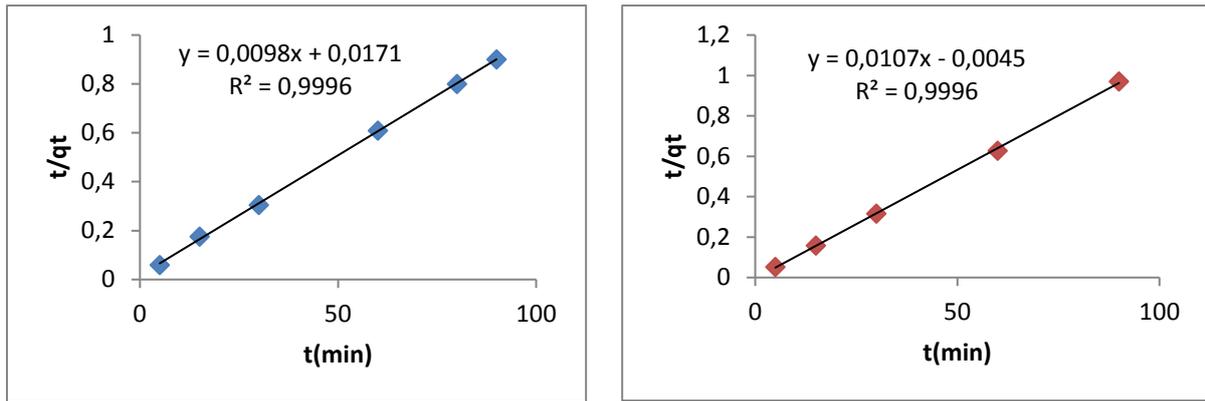


Figure III.22 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la Bt-ge) pour le BM et le RM

➤ Bt-Am

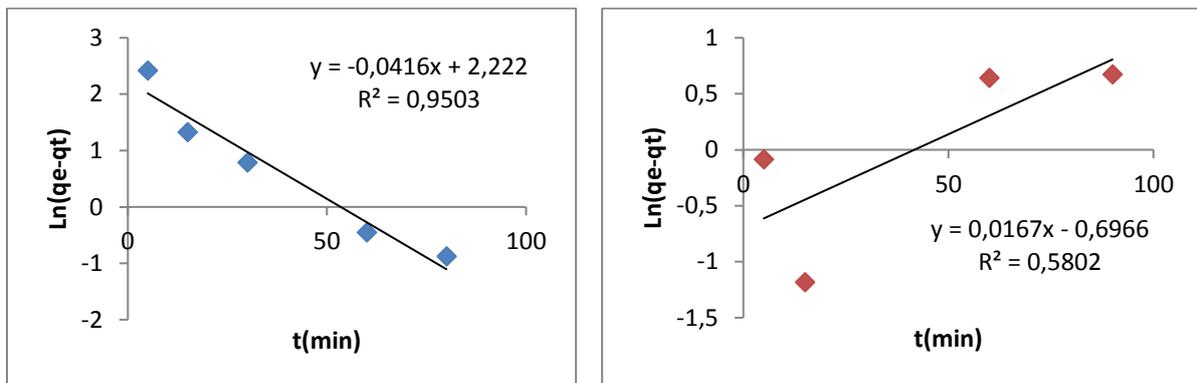


Figure III.23 : Constante de vitesse pour le pseudo 1er ordre (Adsorption par la Bt-Am)

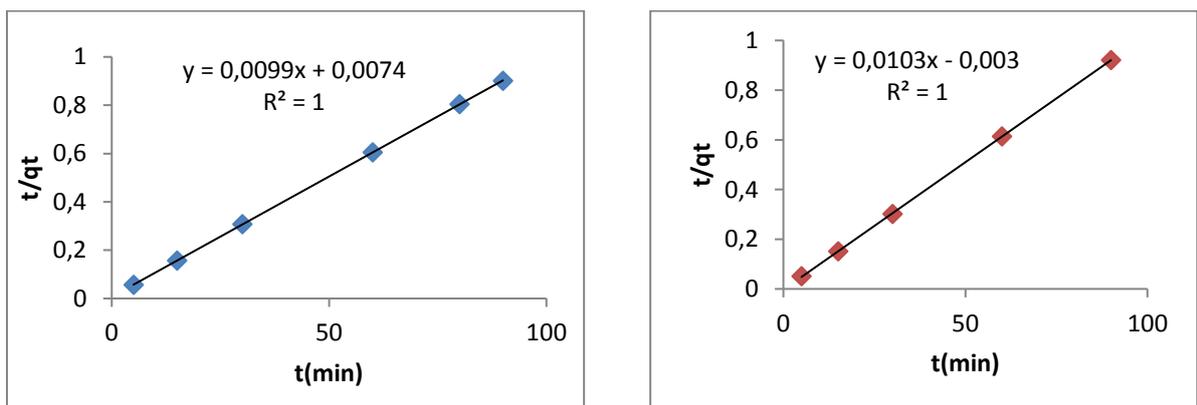


Figure III.24 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la Bt-Am) pour le BM et le RM

➤ Bt-Am-gly

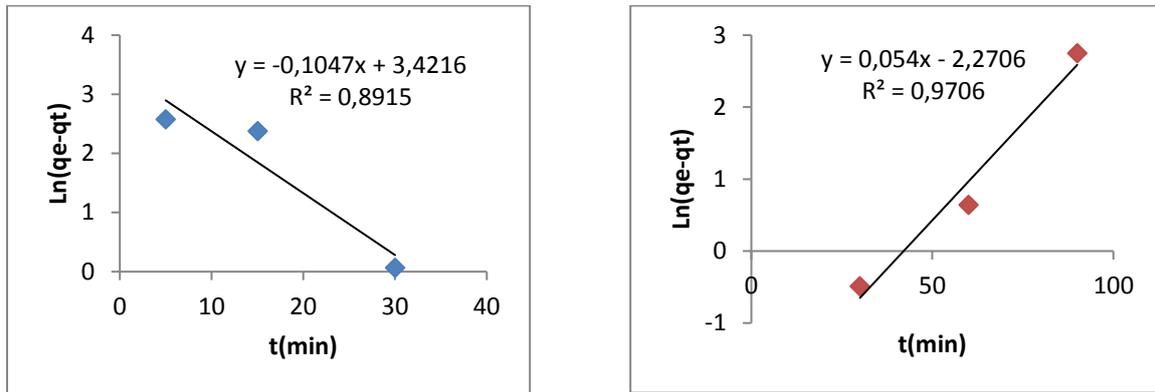


Figure III.25 : Constante de vitesse pour le pseudo 1er ordre (Adsorption par la bt-Am-gly) pour le BM et le RM

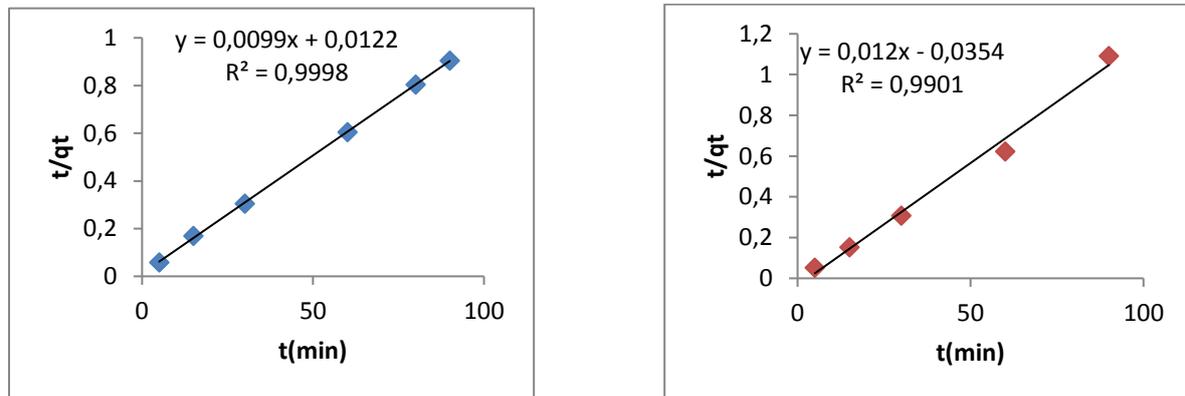


Figure III.26 : Constante de vitesse pour le pseudo 2ème ordre (Adsorption par la bt-Am-gly) pour le BM et le RM

Les figures III.17-26 montrent que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et de rouge de méthyle sur la bentonite brute et les composites ne peut être décrite par une cinétique du pseudo premier- ordre. Par contre, la représentation linéaire de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre, montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et de rouge de méthyle sur l'argile et ses composites.

Les paramètres de la modélisation de pseudo-premier-ordre, pseudo-seconde-ordre, sont montrés dans le tableau III.6. Dans ce tableau, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, et les coefficients de corrélation R^2 dans le cas de l'adsorption des colorants par la bentonite brute et les composites :

Tableau III.6 : Les constantes du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre

Colorants	$q_{e_{exp}}(mg/g)$	Cinétique d'ordre 1			Cinétique d'ordre 2		
		K_1 (min^{-1})	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	R^2	K_2 ($mg/g.min^{-1}$)	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	R^2
Bt-brute/BM	99.69	0.025	0.772	0.902	0.189	5.370	0.976
Bt-brute/RM	99.69	-	0.851	0.967	$5.83.10^{-3}$	88.49	0.997
Bt-sa/BM	99.25	0.048	0.618	0.964	0.25	100	1
Bt-sa/RM	91.84	-	0.614	0.746	-	83.33	0.998
Bt-ge/BM	99.90	0.047	18.21	0.772	$5.61.10^{-3}$	102.04	0.999
Bt-ge/RM	95.52	-	0.21	0.544	-	93.45	0.999
Bt-Am/BM	99.87	0.041	0.108	0.950	0.013	101.01	1
Bt-Am/RM	99.69	-	0.498	0.580	0.035	97.08	1
Bt-Am-gly/BM	99.61	0.104	30.63	0.891	$8.03.10^{-3}$	101.01	0.999
Bt-Am-gly/RM	98.09	-	0.103	0.970	$4.06.10^{-3}$	83.33	0.990

D'après les valeurs de coefficient de corrélation (R^2), il en est que le modèle du 2ème ordre est le plus fiable. Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption pour les 2 colorants (BM et RM) par les adsorbants est du pseudo second ordre.

En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($q_{e_{cal}}$) à partir du modèle du pseudo-second-ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($q_{e_{exp}}$). Ce qui justifie la validité de ce modèle.

III.4.3 Effet de concentration

La détermination des capacités maximales d'adsorption dans notre étude est indispensable. Des volumes de 25 mL de la concentration de la solution aqueuse des colorants qui varie de 100 à 500 mg/L sont mis en contact avec une masse de 25 mg de l'adsorbant pendant 60 minutes.

Les évolutions du rendement d'adsorption en fonction temps à différentes concentrations initiales en BM et RM sont représentées sur les figures III.27-29.

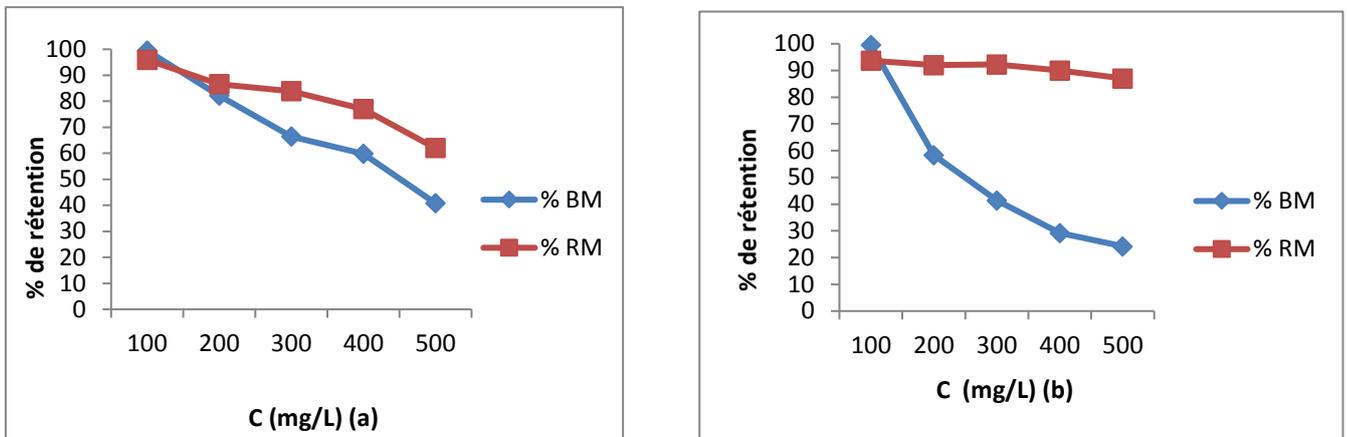


Figure III.27 : Effet de la concentration des colorants sur la bt-brute (a) et Bt-sa (b)

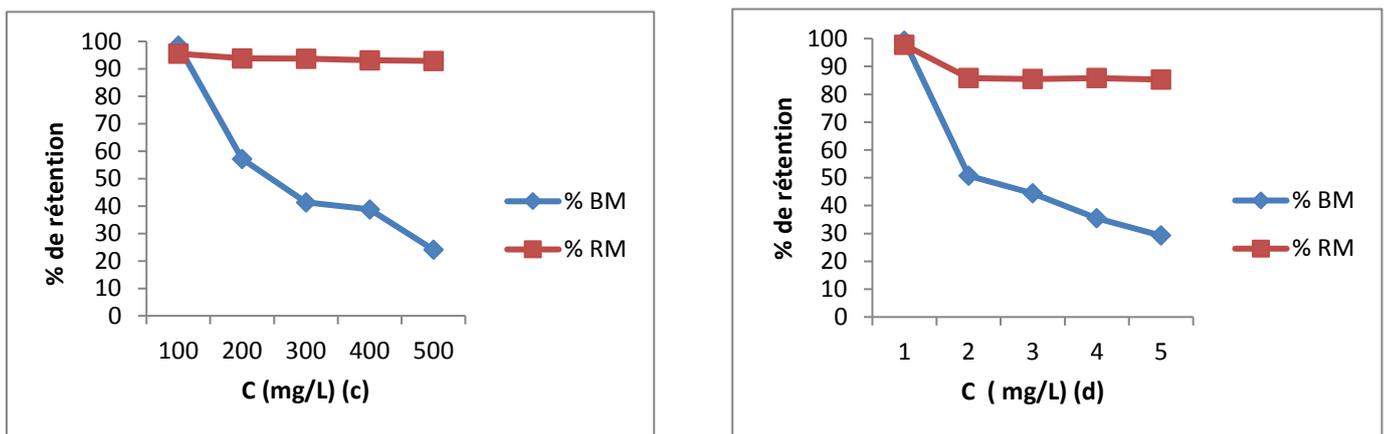


Figure III.28 : Effet de la concentration des colorants sur Bt-ge (c) et Bt-Am (d)

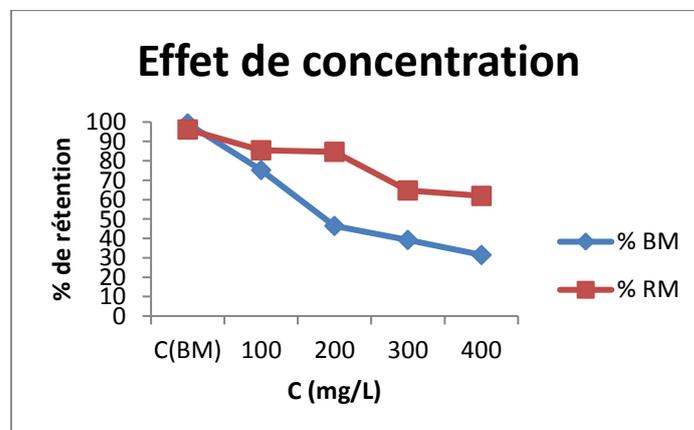


Figure III.29 : Effet de la concentration des colorants sur Bt-Am-gly

Les figures III.27-29 présentent l'effet de la concentration des colorants sur l'évolution du % d'adsorption des colorants. D'après les résultats obtenus à l'issue de ces expériences, nous pouvons constater que les rendements augmentent progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en colorant ensuite on constate une stabilisation du rendement on peut expliquer ce phénomène par la saturation des sites d'adsorption des adsorbants et que la performance d'adsorption dépend du nombre de sites vacants sur la surface ce qui nous donne de faible rendement. La fixation rapide s'explique par la grande affinité de la bentonite et des composites à la rétention du bleu de méthylène et rouge de méthyle et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du BM dans la solution est faible, ceci facilite sa diffusion vers la surface des sites des particules des adsorbants et par conséquent la rétention devient plus importante. Et lorsque la concentration initiale du BM est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules du BM qui vont s'accumuler et s'adsorber uniquement en surface et ne peuvent pas accéder aux sites internes de l'adsorbant. Ces résultats obtenus sont similaires aux références bibliographiques [4-5].

III.4.3.1 les isothermes d'adsorption des colorants (BM, RM)

Le phénomène d'adsorption se décrit au moyen d'échange reliant la concentration de la solution aqueuse du colorant (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (adsorbant) (mg/g).

La quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration, et les isothermes d'adsorption sont représentées en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante. Les résultats correspondant à la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre de BM et RM sur nos adsorbants en fonction de la concentration à l'équilibre, sont présentés sur les figures III.30-34.

a) Bt.brute

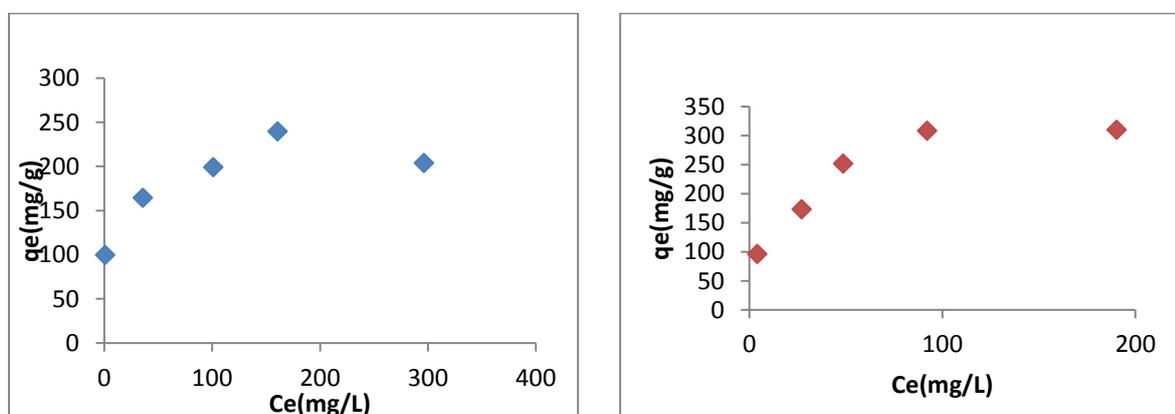


Figure III.30 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par la Bt.brute

b) Bt-sa

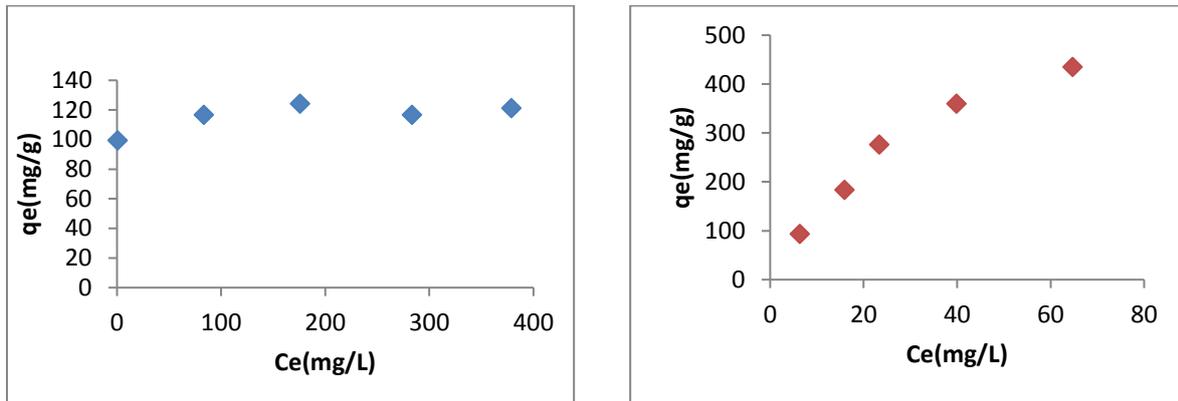


Figure III.31 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-sa

c) Bt-ge

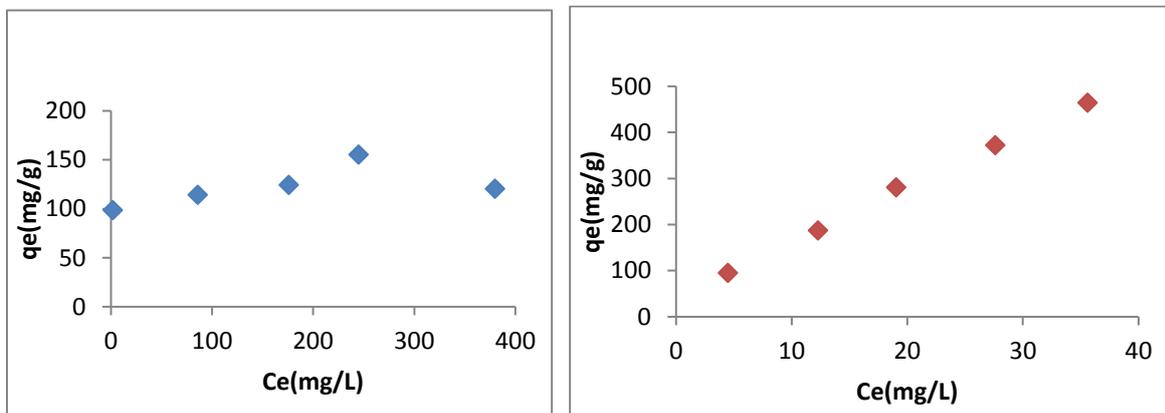


Figure III.32 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-ge.

d) Bt-Am

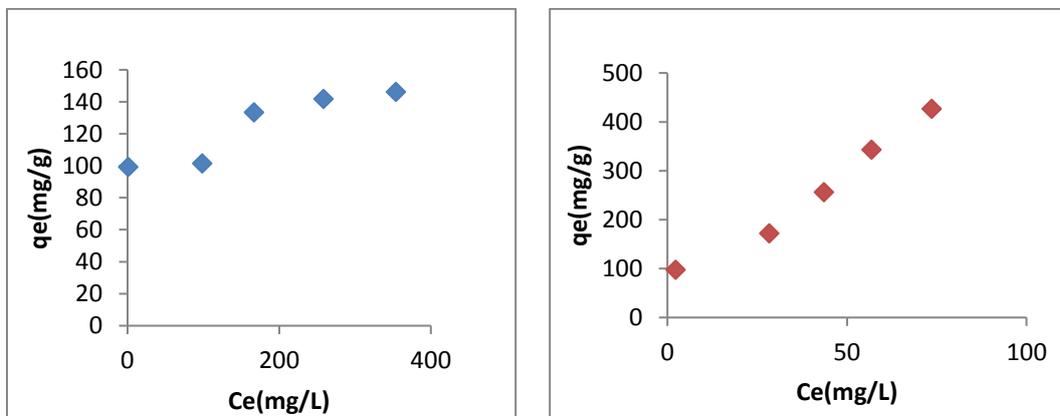


Figure III.33 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am

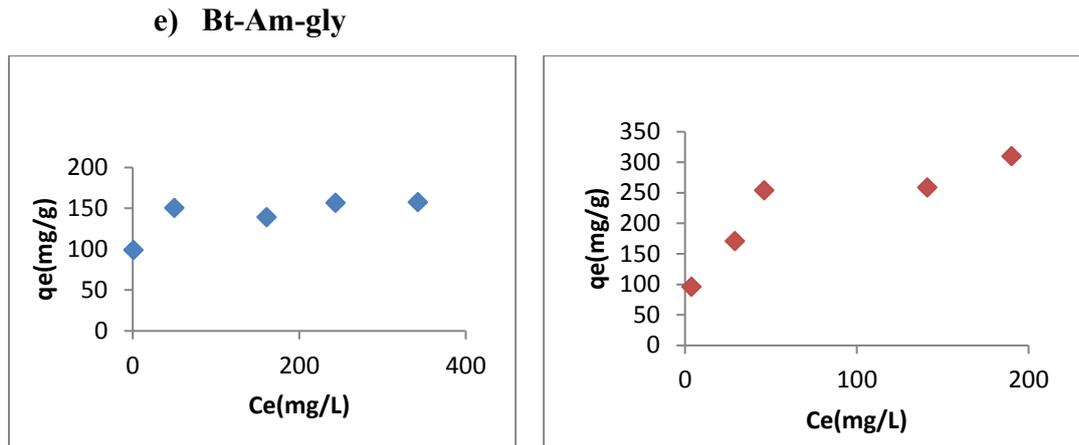


Figure III.34 : Isotherme d'adsorption du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am-gly

L'allure des courbes tracées montre que l'isotherme d'adsorption est de type L pour le BM et RM, elle est caractéristique d'une adsorption de type monocouche. Elle implique que la surface est essentiellement composée de micropores. Une fois ces micropores sont saturés d'adsorbant, la surface externe sera insuffisante pour une adsorption supplémentaire.

Pour le bleu méthylène et même pour le rouge de méthyle, nous remarquons que tous les isothermes d'adsorption obtenus ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du colorant augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites d'adsorbants. En se basant sur la structure et les propriétés chimiques du colorant, on peut dire que la rétention se fait par formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de la couche intercalaire.

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche et de Freundlich, caractérisant la formation de multi couches. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich permettent de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

Nous avons suivi, d'une part l'évolution de $\ln(q_t)$ en fonction de $\ln(C_e)$ selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de C_e/q_t en fonction de C_e selon le modèle de Langmuir. Le choix du modèle va se porter sur celui qui détient le coefficient de régression le plus élevé ainsi que le calcul de la quantité adsorbée théorique.

❖ **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est : $C_e/q_e = f(C_e)$

a) Bt.brute

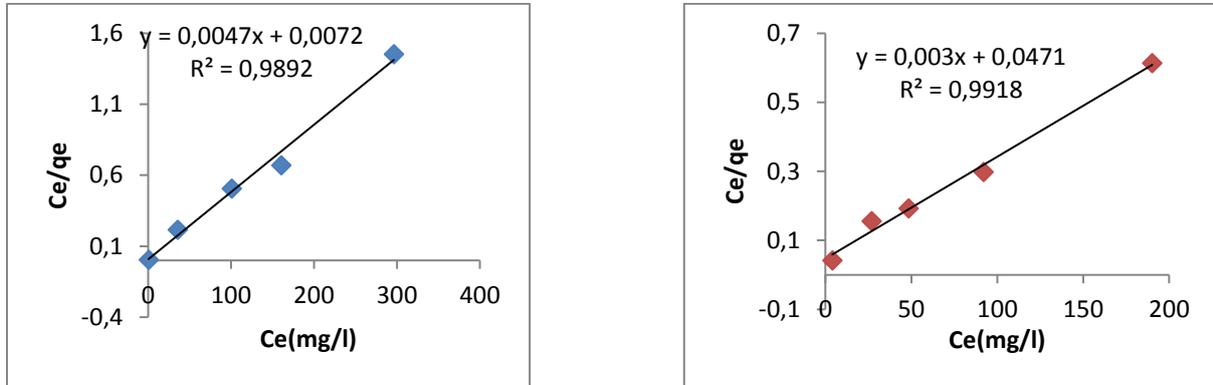


Figure III.35 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-brute

b) Bt-sa

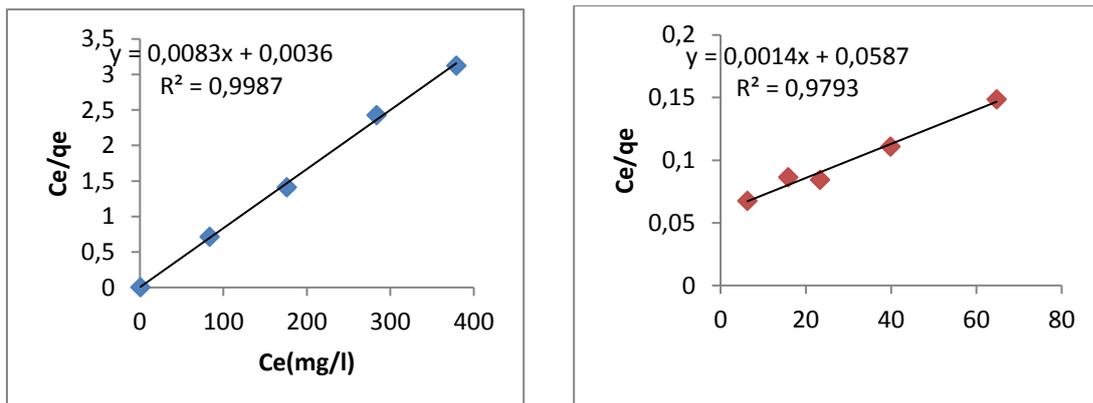


Figure III.36 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-sa

c) Bt-ge

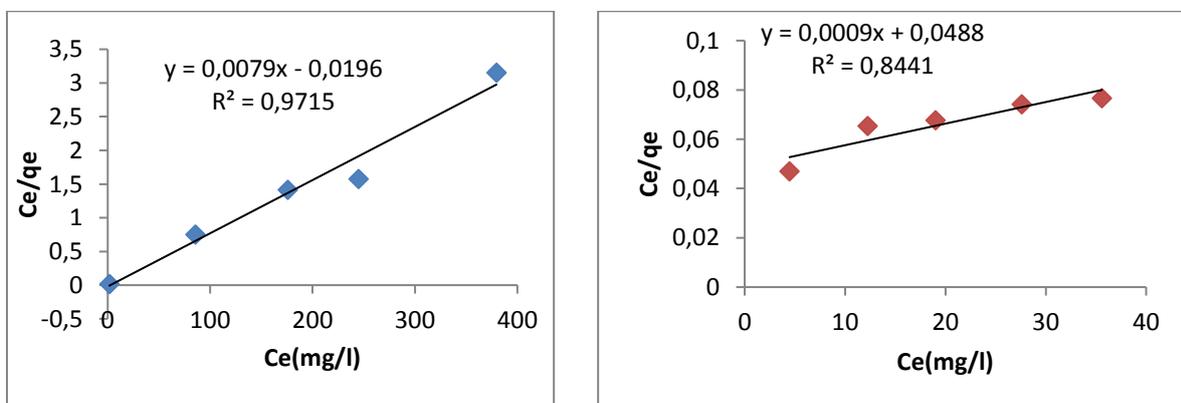


Figure III.37 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-ge

d) Bt-Am

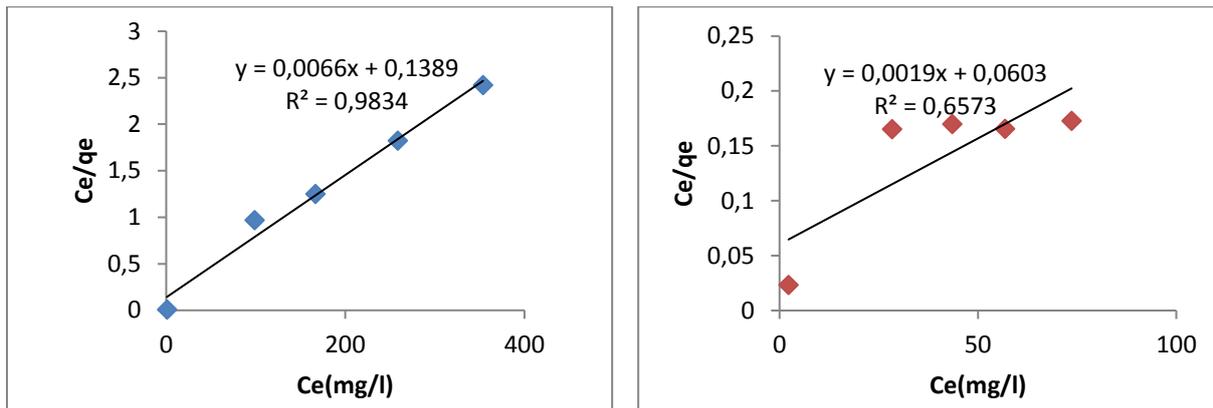


Figure III.38 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am

e) Bt-Am-gly

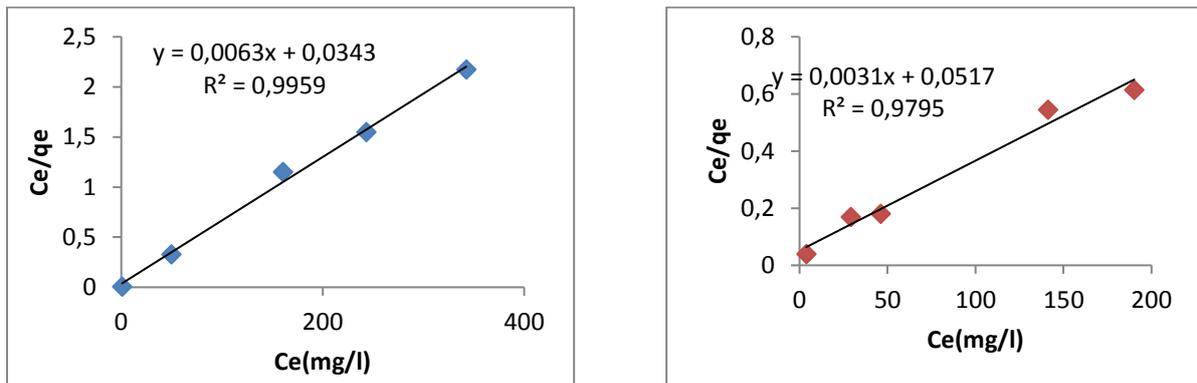


Figure III.39 : Modèle de Langmuir du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am-gly

La linéarisation d'isothermes d'adsorption des colorants par la bentonite brute et composites est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation.

D'après les graphes, la valeur de coefficients R^2 est proche de 1 ce qui nous permet de constater que l'adsorption de BM et RM sur la bentonite brute et les composite sauf le composite bt-ge, vérifie l'hypothèse de Langmuir qui dit : les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents, chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule, l'adsorption se fait en monocouche il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

❖ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$

Les résultats de l'essai de modélisation d'isotherme d'adsorption de colorant par les adsorbants selon le modèle de Freundlich sont montrés sur les figures III.45-54.

a) Bt.brute

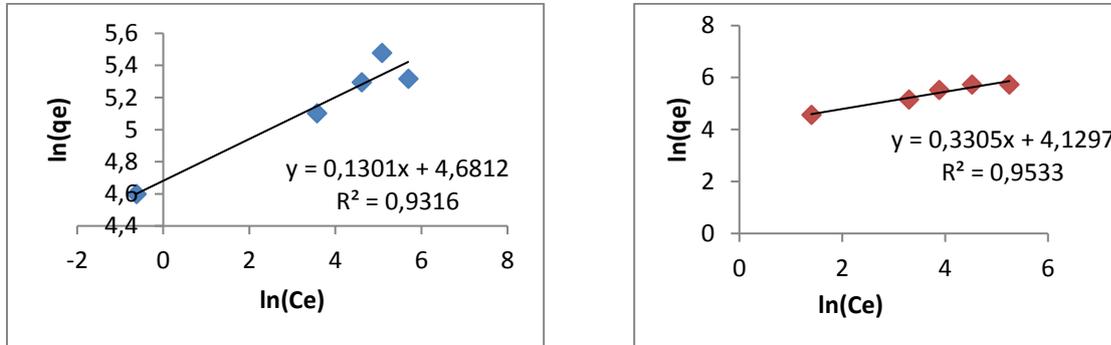


Figure III.40 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt.brute

b) Bt-sa

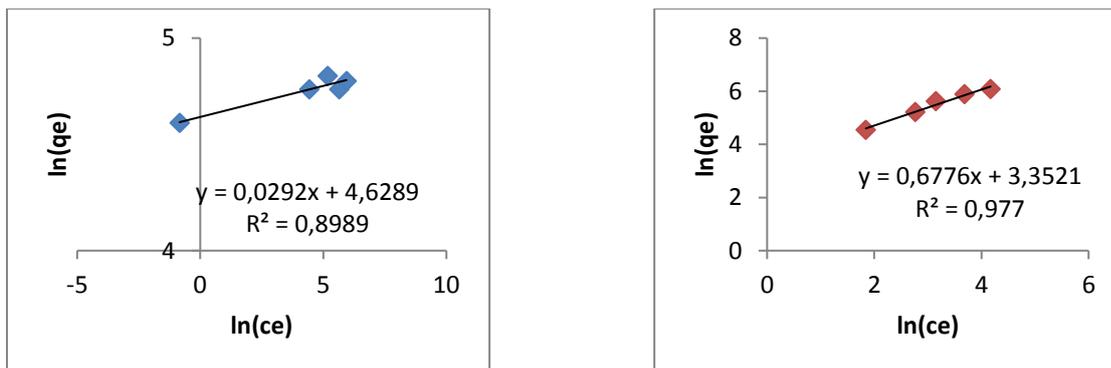


Figure III.41 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-sa

c) Bt-ge

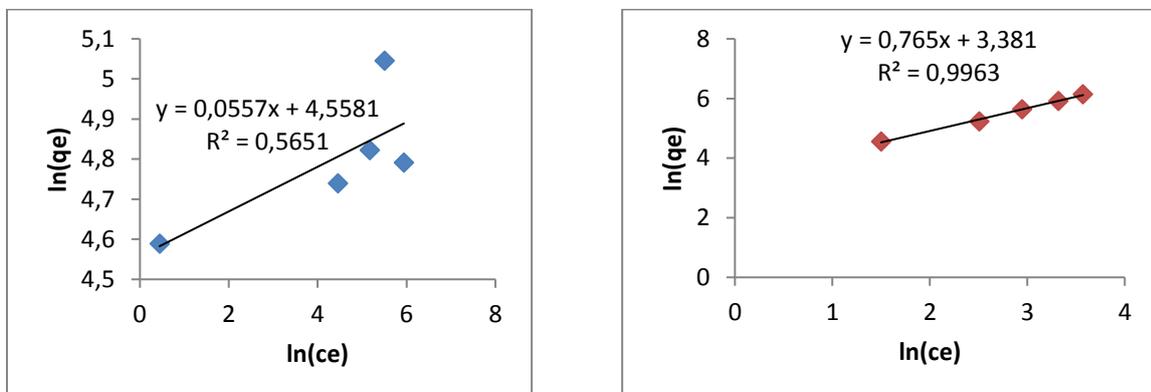


Figure III.42 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-ge

d) Bt-Am

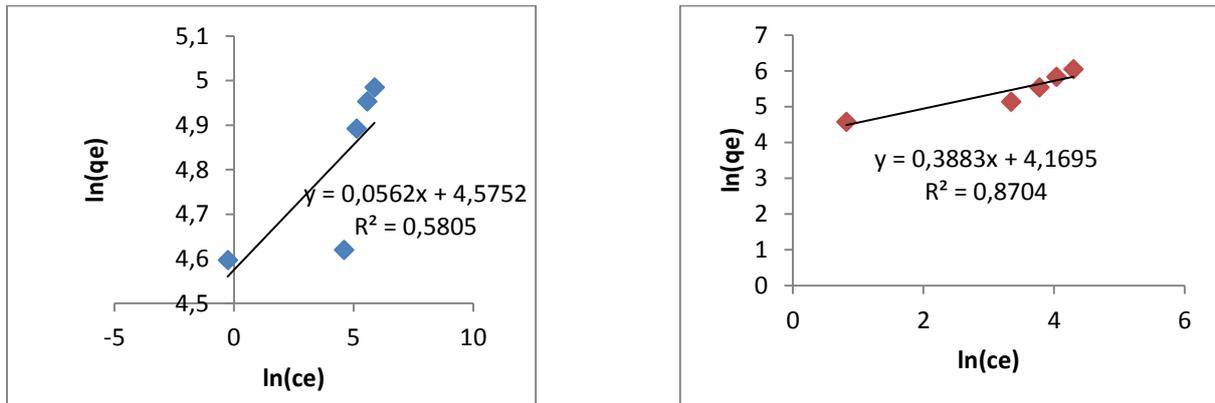


Figure III.43 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am

e) Bt-Am-gly

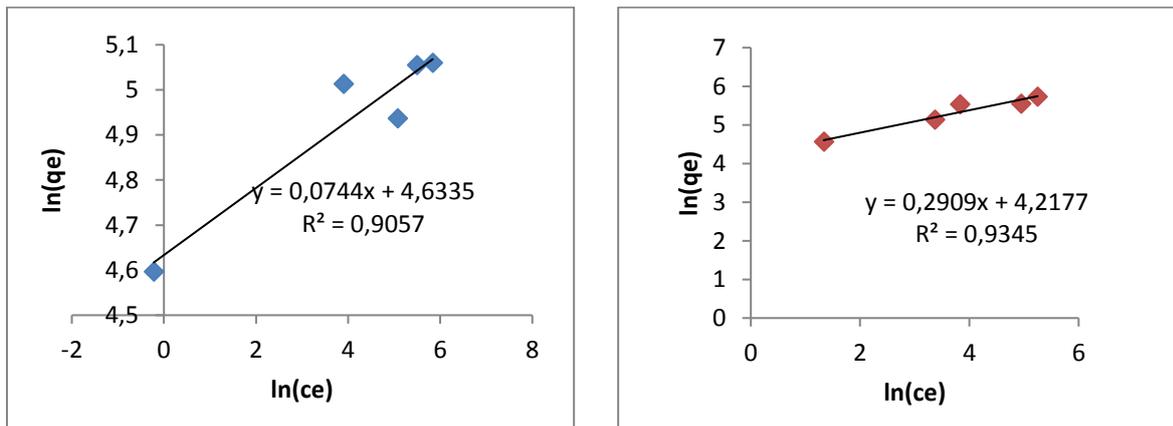


Figure III.44 : Modèle de Freundlich du BM et RM par l'adsorbant Bt-Am-gly

D'après les coefficients de corrélation, on peut dire que le modèle de Freundlich est aussi adéquat pour modéliser l'isotherme de colorant dans ce domaine de concentration surtout pour le composite Bt-ge.

On remarque bien que la valeur de $1/n$ qui est le facteur d'hétérogénéité est inférieure à 1 ce qui veut dire que le processus d'adsorption de BM et RM sur nos adsorbants est favorable et que notre isotherme est concave de type L, à propos de la valeur de K_F on remarque que sa valeur est importante ce qui suggère que l'adsorbant a une très grande capacité d'adsorption.

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du BM sur nos adsorbants suit les deux lois : de Langmuir et Freundlich d'une façon acceptable ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur l'argile.

Les résultats obtenus à partir du Tableau III.7 montre que le modèle de Langmuir, décrit avec satisfaction les données expérimentales avec des coefficients de régression de 0.995, mais le choix du modèle d'isotherme va aussi se porter sur la comparaison entre la quantité adsorbée théorique et expérimentale, ceci nous amène à déduire que le modèle de Langmuir décrit le mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène et rouge de méthyle.

Les coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich sont présentées dans le tableau suivant (Tableau III.8) :

Tableau III.7 : Représentation des paramètres des modèles d'isotherme de BM et de RM

Modèle constantes		Freundlich			Langmuir		
		R ²	n	K _F	R ²	q _{max}	B
Bt.brute	BM	0,9316	7.6863	107.8994	0,9892	138.88	1.53
	RM	0,9533	3.0257	62.1592	0,9918	21.23	15.70
Bt-sa	BM	0,8989	34.2465	102.4613	0,9987	277.77	0.43
	RM	0.977	1.4757	28.5626	0.9793	17.03	41.94
Bt-ge	BM	0,5651	17.9533	95.4020	0,9715	51.02	2.48
	RM	0.9963	1.3071	29.4001	0.8441	20.49	54.22
Bt-Am	BM	0,5805	17.7935	97.0474	0,9834	7.19	21.07
	RM	0.8704	2.5753	64.6831	0.6573	16.58	31.74
Bt-Am-gly	BM	0,9057	13.4408	102.8734	0,9959	29.15	5.44
	RM	0.9345	3.4376	67.8771	0.9795	19.34	16.679

III.5 Conclusion

D'après les résultats obtenus à partir de l'adsorption des deux colorants (bleu de méthylène et rouge de méthyle) sur la bentonite brute et les composites préparés, il apparaît que :

- La bentonite brute s'est avérée digne d'éliminer les deux colorants BM et RM avec un taux d'éliminations qui varie de (98%- 99%), donc un matériau promoteur pour l'adsorption du colorant textile présents dans les solutions aqueuses.

-L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 30 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant pour BM et 15 min pour RM.

-La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du BM et celle de RM.

-L'adsorption est favorable en milieu neutre pour le BM et acide pour le RM.

-L'isotherme de BM et de VM est de type L.

-L'adsorption du BM du RM suit un cinétique second ordre.

-L'isotherme de Langmuir simule le procédé d'adsorption du BM et RM sur les adsorbants mieux que le modèle de Freundlich. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés. Ces résultats correspondant à la nature des interactions de chaque adsorbant avec les particules du colorant.

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir, Freundlich pour l'adsorption des colorants (Bleu de Méthylène et Rouge de Méthyle) sur les composites est satisfaisante avec des bonnes valeurs de (q_{max}). Cela confirme l'affinité d'adsorption du colorant sur les composites.

Une différence est remarquée entre les capacités d'adsorption du colorant par les quatre composites synthétisés, la capacité d'adsorption est meilleure avec la bentonite modifiée par la gélatine (Bt-ge).

Références bibliographiques

- [1] F.Z. Benhachem , T. Attar, 2019. Comparison studies for the removal of a basic dye from aqueous solution using coffee residues and waste tea, *International Journal of Advanced Chemistry*, 7 (2) 97-103.
- [2] D. Ghosh , G. Bhattacharyya , 2002. *Appl. Clay. Sci*, 20 295-300.
- [3] G. Drafa , 2014. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister : Génie chimie. Université Ferhat Abas. Setif.
- [4] V.K. Garg , R. Gupta, A.B. Yadav , R. Kumar , 2003. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121–124.
- [5] M. Bagane , S. Guiza , 2000. Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 25, pp. 615-626.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail consistait à utiliser des composites préparés à base de la bentonite de Maghnia et caractérisés au laboratoire LAEPEO comme adsorbants de 2 colorants différents qui sont le bleu de méthylène BM et le rouge de méthyle RM.

Ce sujet touche trois disciplines : chimie des matériaux (l'utilisation des bentonites et des biomatériaux), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux colorées).

Les résultats obtenus lors de cette étude confirment l'intérêt biodégradable et économique de l'utilisation de ces composites et la bentonite brute dans le domaine de la dépollution des eaux colorées.

Quatre composites (Bt-sa, Bt-ge, Bt-Am, et Bt-Am-gly) ont été préparés à base de bentonite brute de Maghnia et de précurseurs (gélatine, le saccharose) et d'amidon.

La caractérisation des composites préparés a été réalisée par spectroscopie Infra Rouge, DRX, Spectroscopie de Fluorescence X, Analyse Thermique (ATG).

L'analyse nous a montré que les précurseurs organiques utilisés ont bien été diffusés dans la bentonite. En effet la comparaison établie entre le spectre Infra Rouge de la bentonite seule et les composites nous a montré qu'il y a apparition de certaines bandes caractéristiques.

L'étude de la rétention a été réalisée en variant le temps de contact, le pH et la concentration de la solution du colorant. Les cinétiques d'adsorptions des 2 colorants sur les différents adsorbants ont montré que :

- La bentonite ainsi que les composites préparés sont de très bons adsorbants pour les colorants anioniques et cationiques.
- Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et les 2 colorants de 98 %.
- Le temps d'équilibre pour l'adsorption sur les différents composites et la bentonite brute est de 15 minutes pour le rouge de méthyle et 30 minutes pour le bleu de méthylène.
- Les composites Bt-ge et Bt-Am ont de meilleures adsorptions par rapport à la bentonite seule pour le colorant cationique et anionique.
- Les adsorbants utilisés à base de bentonite brute sont de très bons candidats pour l'adsorption des colorants.