

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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Macromoléculaire

Par :

Mr BELAID Abdelaali

Sur le thème

Préparation et caractérisation d'argile modifiée -Application à l'adsorption de colorants

Soutenu publiquement le 25 juin 2018 à Tlemccen devant le jury composé de :

Mr TENOUGA Lahcen	Professeur	ESSA- Tlemccen	Président
Mr BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemccen	Examinateur
Mr BENABADJI K.Ismet	Maître de Conférences A	Université de Tlemccen	Encadreur

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques(LAÉPO)
BP 119, 13000 Tlemccen - Algérie*

Remerciement

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

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Applications des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université de Abou Bekr-Belkaid Tlemcen. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers son Directeur, Monsieur le Professeur **Mansri Ali**.*

*Ma plus gratitude va à Monsieur **Benabadji Kamel Ismet**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen qui a été mon guide à travers ce travail, ses conseils et le temps précieux qu'il m'a accordé ont permis à cette recherche de prendre forme.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Tenouga Lahcen** professeur à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*J'adresse un sincère remerciement à Monsieur **Bouras Brahim**, Maître de Conférences pour l'honneur qui m'a fait d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier **Mme Bouayad Souhila**, Technicienne supérieure du laboratoire, pour son aide précieuse, sa gentillesse et sa grande disponibilité.*

*Mes remerciements s'adressent également aussi aux doctorants qui nous ont fait comprendre qu'on est une grande famille, particulièrement **Baouch Zakarya, Benali Ahmed et Tayeb Hocine**.*

Mes vifs et sincères remerciements vont également à mes collègues qui ont fait de mon cursus une aventure aussi fructifiante qu'amusante.

Avant de conclure, je ne pourrai passer sous silence le soutien de toute ma famille pour l'achèvement de cette thèse.

Enfin, j'adresse un grand merci pour tous ceux qui ont contribué de loin ou de près pour que ce travail soit réalisé.

Dédicaces

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tous simplement que : Je dédie cette thèse de mémoire :

A Mon très cher Père: Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A Ma tendre Mère: Tu représente pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

A la mémoire de mon très cher frère Abdelakader, toujours vivant dans mon cœur.

A mes chers frères: Mohamed, Djamel et Islam.

A mes chères sœurs: Touria, Fatiha et Ghizlen.

Au mari de ma sœur : Ibrahim.

Au femme de mon frère: Samira

A mes nieces Chahinez et Rahaf, a mon neveu Amir, je vous aime.

A tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mon cursus et qui m'ont aidé, un grand merci à leurs soutient.

Surtout à mes très chers amis du club scientifique « le Chem Club Tlemcen».

Abdelkader Belaid

Sommaire

Introduction générale	1
Références	4

CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 Les argiles

1. Introduction	5
2. Généralités sur les argiles.....	5
3. Domaine d'étude	6
4. Structure des minéraux argileux.....	6
5. Classification des minéraux argileux	7
6. La capacité d'échange cationique	9
7. La surface spécifique.....	10
8. Les argiles organophiles.....	10

Partie 2 Les tensioactifs

a. Définition des tensioactifs.....	12
b. Les sels alkylammounium.....	12
c. L'hexadecyl triméthylammounium.....	13
Références	14

Partie 3 Généralités sur les colorants

III. Les colorants	15
1. Généralités sur les colorants.....	15
2. Classification des colorants	16
a. Classification chimique	16
b. Classification tinctoriale.....	18
3. L'utilisation des colorants	19
4. Toxicités des colorants	20
5. Méthodes de traitement des colorants	20
Références	22

Partie 4 Théorie d'adsorption

1. Introduction	23
2. Définition.....	23
3. Type d'adsorption.....	23
4. Cinétique d'adsorption	24
5. Classification des isothermes d'adsorption	26
6. Etude thermodynamique	29
7. Modélisation des isothermes d'adsorption	30
8. Facteurs influençant l'adsorption	32
Références	33

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

II.1. Matériels	344
II.1.1. Petit matériel	344
II.1.2. Appareillages.....	344
II.1.3. Produits utilisés	35
II.2. Méthodes	37
II.2. 1. Préparation des adsorbants	37
II.2. 2. Adsorption du colorant Bleu de Têlon	38
Influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption	
Références	41

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. 1. Synthèse et caractérisation	42
III.1.1 – Analyse Infra Rouge	43
III.1.2 – Analyse Thermogravimétrique	43
III.1.3 – Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)	44
2. Adsorption du colorant Bleu de Têlon par la BA et le composite BAS.....	45
III.2.1 - Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale	45

III.2.2 - Vérification de la loi de Beer-Lambert	46
III.2.3 - Étude du comportement du colorant Bleu de Têlon en fonction du pH	47
III.2.4 - Etude de l'adsorption du colorant Bleu de Têlon	48
a. Détermination des points isoélectrique des argiles	48
b. Effet de l'ajout des adsorbant sur le pH.....	49
c. Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption	50
d. Cinétique d'adsorption du colorant Bleu de Têlon par BA et BAS.....	52
e. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption	56
f. Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption.....	57
g. Effet de la temperature.....	61
h. Effet de la force ionique.....	63
Références	65
conclusion générale.....	66

Liste des symboles

BN: Bentonite naturelle

BA: la bentonite sodique

HDTMA: le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium

BAS: le composite HDTMA-bentonite sodique

HCl: acide chlorhydrique

KCl: Chlorure de potassium

NaOH: hydroxyde de sodium

UV: Ultra-violet- Visible

IR: Infrarouge

pH_{PZC}: pH de point de charge nulle

A: Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ϵ : Constante d'extinction molaire ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$)

q_t : Les quantités de colorant adsorbé aux temps t (mg/g)

q_e : Les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

C_0 : concentration de la solution du colorant initiale ($mg \cdot L^{-1}$)

C_e : concentrations de la solution du colorant à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$)

C_t : Concentration de la solution du colorant après fixation au temps t. ($mg \cdot L^{-1}$)

R^2 : coefficient de corrélation

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

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo deuxième ordre ($g \cdot min/mg$)

k_{id1} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot mn^{1/2}$) pour pH=5,6.

k_{id2} : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot mn^{1/2}$) pour pH=11.

T: Température (K)

ΔH : variation de l'Enthalpie (J/mol)

ΔS : variation de l'Entropie (J/mol. K)

ΔG : variation de l'enthalpie libre (J/mol)

R: constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K)

K: constante de Langmuir

K_F : constate de Freundlich

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en $J \cdot mol^{-1}$)

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ($L \cdot mg^{-1}$)

R_L : paramètre d'équilibre

Liste des figures

Figure 1: Spectre Infra-rouge de la bentonite naturelle (BN), bentonite sodique (BA) et de composite (BAS)

Figure 2: Thermogramme du BA

Figure 3: Thermogramme du BAS.

Figure 4: Diffractogramme de BN, BA et BAS.

Figure 5: Spectre visible du colorant Bleu de Téton à différentes concentration (pH=5,6)

Figure 6: Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Téton à $\lambda_{\max}=640$ nm (pH=5,6)

Figure 7: Spectre UV-Visible de Bleu de Téton à différents pH (C=50 mg/g)

Figure 8: Détermination du pH_{PCZ} pour BA et BAS : (KCl (concentration, Volume)) = (0,1 N, 100 mL) ; m= 30 mg/L).

Figure 9: Variation de la quantité retenue du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : BA, concentration initiale en Bleu de Téton=50 mg/L, masse de l'adsorbant=25 mg, volume de la solution de colorant=40 mL, t=180 min, T=293 K)

Figure 10: Variation de la quantité retenue du colorant en fonction du pH. (Adsorbant : BAS, concentration initiale en Bleu de Téton=50 mg/L, masse de l'adsorbant=0,025 g, volume de la solution de colorant=40 mL, t=180 min, T=293 K)

Figure 11: Cinétiques d'adsorption de Bleu de Téton sur BAS en solution à pH= 5,6, (V solution, m adsorbant) (40 mL, 0,025 g), concentration initiale de la solution de colorant= 50 mg/L, T=293 K).

Figure 12: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de Bleu de Téton sur BAS à pH=5,6 (■) et à pH=11 (●) (0,025 g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293 K)

Figure 13: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de Bleu de Téton sur BAS à pH=5,6 (■) et à pH=11 (●) (0,025 g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L à T=293 K)

Figure 14: Application du modèle de diffusion intra-particulaire a l'adsorption du colorant Bleu de Téton sur BAS à pH=5,6 (■) et à pH=11 (●) (0,025 g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293 K)

Figure 15: Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de Téton (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=200 mg/L à pH=11, temps= 180 min, T=293 K)

Figure 16: Isotherme d'adsorption de Bleu de Téton sur BAS (volume de la solution=40mL, masse=25 mg à pH=11, temps= 180 min, T=293 K)

Figure 17: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du Bleu de Têlon sur BAS selon Langmuir (volume de la solution=40 mL, masse=0,025 g à pH= 11, temps= 180 min, T=293K)

Figure 18: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur BAS selon Freundlich (volume de la solution=40 mL, masse=0,025 g à pH=11, temps= 180 min, T=293 K)

Figure 19: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur BAS selon Temkin (volume de la solution=40 mL, masse=0,025 g à pH=11, temps= 180 min, T=293 K)

Figure 20: Effet de la temperature de solution sur la quantité retenue du colorant Bleu de Têlon (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=200 mg/l, masse=0,025 g à pH=11, temps= 180 min).

Figure 21: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur BAS (volume de la solution= 40mL, concentration initial en colorant= 200mg/L, masse=0,025 g à pH=11, temps= 180 min).

Figure 22: Effet de la force ionique sur la quantité retenue du colorant Bleu de Têlon (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=200 mg/l, masse=0,025 g à pH=11, temps= 180 min, T=293 K).

Liste des tableaux

Tableau 1: Principales bandes d'absorption de BN, BA et BAS

Tableau 2: Pourcentage en poids de HDTMA absorbé sur la bentonite sodique

Tableau 3: La variation de l'absorbance en fonction de la concentration à $\lambda_{\max}=640\text{nm}$

Tableau 4: Valeurs de pH_{PZC} pour BA et BAS.

Tableau 5: Variation de pH en fonction de l'ajout d'adsorbant

Tableau 6: Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. (Masse d'adsorbant=0,025g, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L à pH=5,6 (■) et à pH=11 (●), T=293K).

Tableau 7: Constantes du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire. (Masse d'adsorbant=0,025g d'adsorbant, volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=50mg/L, à pH=5,6 (■) et à pH=11 (●), T=293K).

Tableau 8: Coefficients de Freundlich, de Langmuir et Temkin pour l'adsorption du colorant Bleu de Téton, (volume de la solution=40mL, masse=0,025g à pH= 11, temps=180min, T= 293K).

Tableau 9: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant Bleu de Téton sur BAS (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=200mg/L, masse=0,025g à pH=11, temps= 180min).

Introduction générale

Introduction générale

L'eau disponible pour les êtres humains et tout le système écologique ne représente qu'environ 1% du volume total de l'eau douce sur la planète, et la qualité de cette eau n'arrête pas de se dégrader d'une manière irréversible sous l'effet des rejets toxiques liquides, solides ou gazeux. Parmi les polluants les plus connus et les plus nocifs, on trouve les phénols, les pyridines, les colorants et les médicaments. En effet, certains d'entre eux posent de sérieux problèmes environnementaux dont leur toxicité est liée à la présence de longues chaînes et de composés non biodégradable ou par leur présence en excès dans les déchets.

En effet, un rejet ne contiendra jamais un seul type de polluant mais tout un mélange de source de maladies. L'organisation mondiale de la santé (OMS) affirme que la majorité des maladies qui affectent la population mondiale proviennent de la pollution de l'eau. La majorité de polluants se trouvent dans les effluents de nombreuses types d'industries, telles que les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, celles des résines, des cokeries, du textile et du papier et de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles.

En Algérie et depuis l'indépendance, l'état a investi considérablement dans les différents domaines économiques mais il n'y a aucune stratégie ou une vision qui permet la création d'un équilibre entre ces secteurs et la nature, ainsi que la majorité des citoyens n'ont aucune conscience vers ce problème de pollution sauf s'ils sentirent une odeur ou un goût dans l'eau. L'industrie du textile est citée comme une source polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes non biodégradables et ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. L'un des phénomènes les plus dangereux est l'accumulation incontrôlable de substances récalcitrantes non biodégradables dans les eaux. La situation continue à s'aggraver par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux (seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers des stations d'épuration, le reste est évacué dans le milieu naturel) capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques.

Généralement les colorants sont stables à la chaleur, la lumière et les agents oxydants. La présence des colorants dans les écosystèmes aquatiques réduit la pénétration des rayons solaires dans les organismes benthiques, limitant ainsi le processus de photosynthèse.

Les procédés ou les technologies disponibles pour éliminer les colorants présents dans les rejets sont divers.

En général, les procédés conventionnels sont souvent classés comme traitements : préliminaires, primaires, secondaires et tertiaires.

Les étapes et procédés de traitement de l'eau :

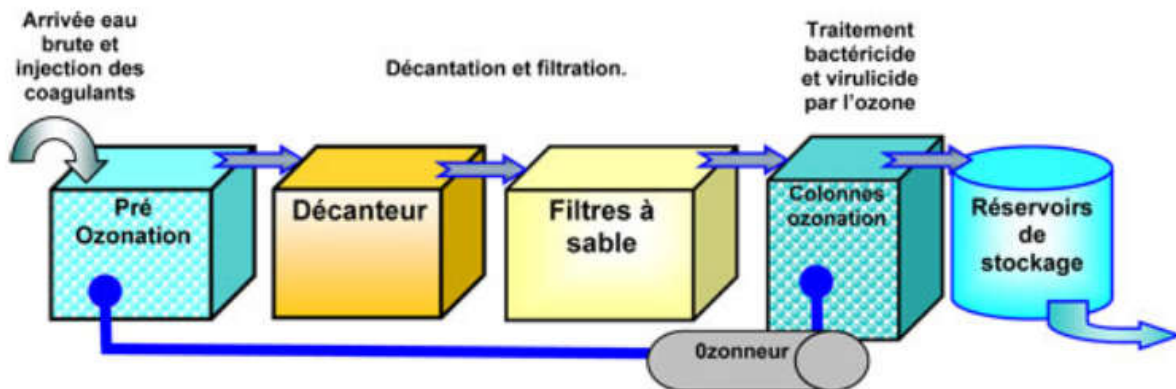


Figure 1 : les étapes de traitement des eaux usées

Ces procédés exigent l'intervention des plusieurs techniques physico-chimiques tels que coagulation-floculation [1], l'oxydation chimique [2], la séparation membranaire [3], traitement biologique [4]...etc.

L'incapacité des procédés conventionnels à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques ou leur coût très chère est la preuve qu'il est nécessaire de penser à des techniques avec une efficacité élevée et vers le moins possible coût. Une des techniques qui ont été couronnées de succès dans la diminution des espèces organiques colorés est l'adsorption.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption utilisent le charbon actif malgré son coût de production (matière organique végétale, carbonisation, oxydation, broyage, activation, conditionnement) et ses difficultés de régénération.

Face à cette situation la communauté scientifique travaille pour la modalisation des systèmes d'adsorptions innovants qui font appel à de nouvelles familles de matériaux microporeux moins coûteux et très abondants dans la nature.

Récemment, les recherches se sont orientées vers l'étude des produits argileux obtenues sous forme de bentonites modifiées à cause de leurs propriétés intéressantes de sorption, elles peuvent être intercalées pour adsorber des composés organiques [5]. La modification des bentonites [6] consiste à remplacer les couches d'hydratation de l'eau par les

cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), il est possible de remplacer l'eau éliminée par un solvant organique en intercalation dans l'espace inter-couche.

Des travaux récents [7] ont prouvé que les argiles modifiées chimiquement représentent une nouvelle classe d'adsorbants minéraux. En remplaçant par exemple les ions de compensation par des ions alkyl ammonium. La surface argileuse est ainsi convertie d'un état initialement hydrophile à un état hydrophobe, qui permet de donner lieu à des interactions fortes avec des molécules organiques soit à l'état vapeur soit dissoute dans l'eau. De tels matériaux ont été utilisés pour purifier l'eau de consommation, le traitement des eaux usées et la remédiation des sols contaminés [8].

Les cations organiques de certains agents tensio-actifs tel que le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, $\text{HDTMA}^+\text{Br}^-$ [9], augmentent le caractère hydrophobe inter-couche et améliore la sorption de composés organiques dans l'eau [10, 11].

Ce travail a donc pour objectif de préparer et de caractériser des argiles intercalées par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, $\text{HDTMA}^+\text{Br}^-$. Ce matériau est testé pour l'adsorption du colorant BLEU DE TELON.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

I. Le chapitre I est consacré à :

- Une synthèse bibliographique sur les matériaux argileux : classification et propriétés de surface.
- Une description des tensioactifs
- Une étude bibliographique sur les colorants
- Une description théorique de la théorie d'adsorption

II. Le chapitre II présente l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.

III. Le chapitre III sera consacré à la discussion de nos résultats.

IV. Une conclusion générale sur notre travail.

Références

- [1] Panswad, T. Wongchaisuwan, S. Mechanisms of dye waste-water color removal by magnesium carbonate-hydrated basic. *Water Science and Technology*. (1986). 18. 139–144.
- [2] Khadhraoui, M. Trabelsi, H. Ksibi, M. Bouguerra, S. Elleuch, B. Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *Journal of Hazardous Materials*. (2009). 161. 974–981.
- [3] Ciardelli, G. Corsi, L. Marucci, M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling*. (2001). 31. 189–197.
- [4] Gopinath, K P. Murugesan, S. Abraham, J. Muthukumar, K. Bacillus sp mutant for improved biodegradation of Congo red: random mutagenesis approach. *Bioresource Technology*. (2009). 100. 6295–6300.
- [5] Ali, M. Soraya, B. New hydrophobic hybrid inorganic and organic particles based on poly(n-hexadecyl-4-vinylpyridinium bromide) adsorption on micron-sized bentonite. *Desalination and Water Treatment*. (2015).54. 405-411.
- [6] Kamel Ismet, B. Ali, M. Chromium removal using poly(4-vinylpyridinium)-modified treated clay salts. *Desalination and Water Treatment*. (2014). 52. 31-33.
- [7] Abida, K. Munawar, I. Anum, J. Kiran, A. Zill-i- Huma, N. Haq Nawaz, B. Shazia, N. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*. (2018).
- [8] Kamel Ismet, B. préparation des nouveaux matériaux P4VP-bentonite application à la rétention des métaux lourds, thèse doctorat, Université Tlemcen, 2009
- [9] Mok Lee, S. Diwakar, T. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, *Applied Clay Science* (2012).59-60. 84–102.
- [10] Amel, E. Mémia, B. Malika, A. Sébastien, S. Morphology, Structure, Thermal Stability, XR-Diffraction, and Infrared Study of Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Modified Smectite. *International Journal of Chemistry*. (2013). 5.
- [11] Ma, J. Zhu, L. Simultaneous sorption of phosphate and phenanthrene to inorgano-organo-bentonite from water, *J. Hazard. Mater.* (2006). B136. 982.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLLIOGRAFIQUE

Partie 1

I. Les argiles

1. Introduction

En tant que matière brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et des impuretés cristallines. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- Capacité d'échange cationique, hydratation et gonflement, ce qui confèrent pour des propriétés hydrophiles [1].

2. Généralités sur les argiles

L'argile est une matière première d'origine volcanique. Ce matériau naturel contient des phyllosilicates (silicates en feuillets) est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage.

L'analyse chimique montre que l'argile est composé essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et des quantités négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de sodium (Na) et de potassium (K)

Le caractère argileux est lié à quatre types de critère [2] :

- Division: les minéraux doivent se présenter à l'état de très petites tailles inférieures à 2 μm .
- Faciès: leur particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère la plasticité. Cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides en particulier de l'eau.
- Dispersion: ces espèces doivent pouvoir constituer la suspension colloïdale plus ou moins stable avec l'eau, les propriétés inter-faciales doivent donc jouer un grand rôle.
- Constitution chimique: Les argiles sont généralement des silicates, ils sont toujours accompagnés d'impuretés [3], elles sont en conséquence constituées par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que:
 - Les oxydes et les hydroxydes de silicium
 - Minéraux ferrifères

- Carbonates
- Les oxydes et les hydroxydes d'aluminium
- Matières organiques.

3. Domaine d'étude

Selon sa variété, l'argile est un minéral très utile. En jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau, on peut faire ainsi des tuiles et briques, des poteries. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

4. Structure des minéraux argileux

Les argiles sont constituées d'une succession de feuillets incorporés aux-mêmes d'un empilement de :

- Couche tétraédrique: composé principalement de silice (SiO_4), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre [4].
- Couche octaédrique: constitue principalement d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_6$ dont l'oxygène ou les groupes hydroxyles occupent les sommets d'octaèdre et l'aluminium occupe le centre.
- Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau.

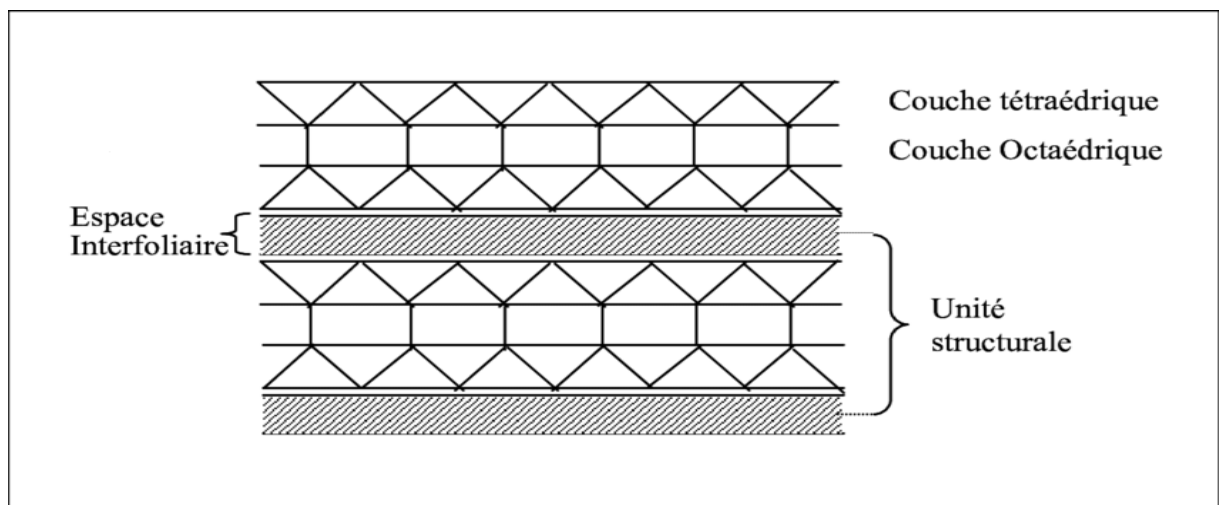


Figure 1.1: Structure élémentaire de feuillet d'argiles [5].

5. Classification des minéraux argileux

Il est possible de classer les minéraux argileux selon plusieurs critères :

- Le nombre de couches octaèdre et tétraèdre dans le feuillet élémentaire.
- La distance entre deux feuillets dans les conditions normales.
- La variabilité de la distance inter-foliaire sous l'effet des traitements variés.

Les argiles sont classées en trois grandes classes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

▪ **Groupe minéraux à 7 Å ou 1 :1 (T-O)**

Leur feuillet est composé d'une couche de cations tétraédriques et une autre couche de cations octaédriques, le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite (**Figure I.2**).

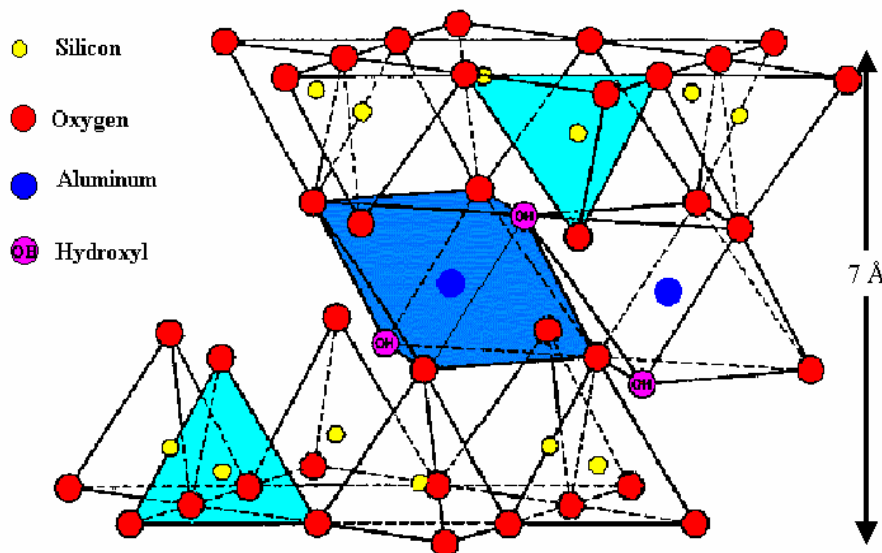


Figure 1.2: Structure de la Kaolinite.

▪ **Groupe minéraux à 10 Å ou 2 :1 (T-O-T)**

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, parmi ces minéraux il y'a les smectites et les illites.

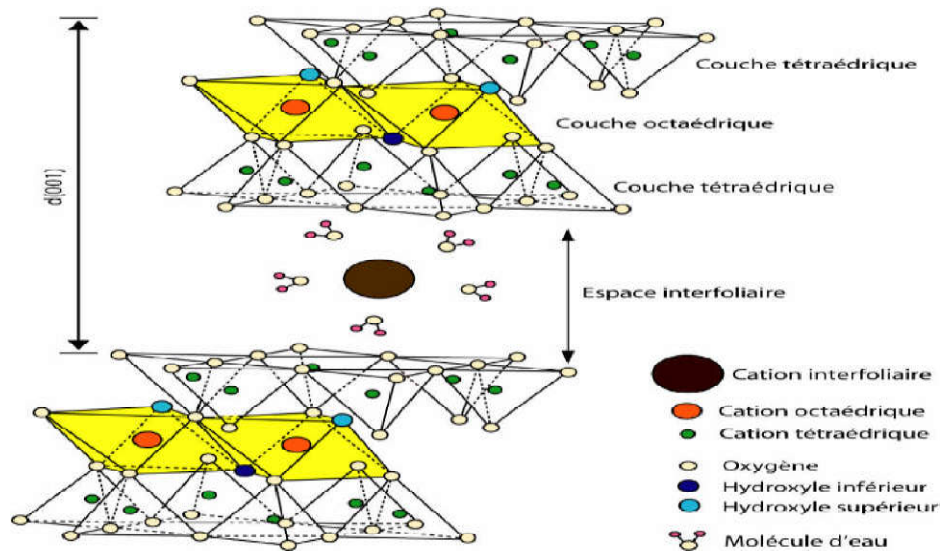


Figure 1.3: Structure des smectites.

▪ **Groupe minéraux à 14 Å ou 2 :1 :1 (T-O-T-O)**

Ce sont les argiles les plus complexes et on les rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y'a chlorites.

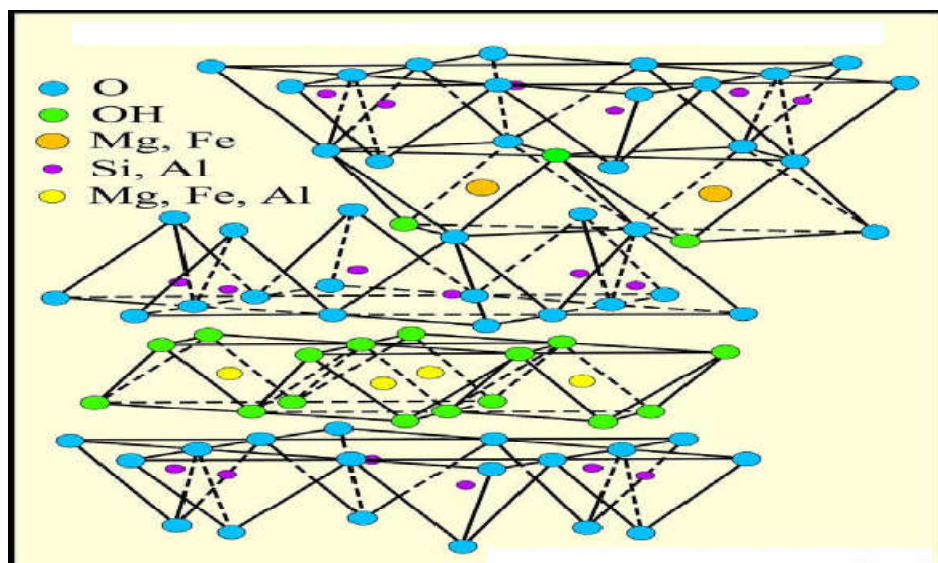


Figure 1.4: Structure des Chlorites.

Le tableau suivant résume la classification des argiles:

Tableau I-1: La classification des phyllosilicates. [6]

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite Kaolinite métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $4H_2O$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites Dioctaédriques	montmorillonite	$(Al_1, 67Mg_0, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectites trioctaédriques	saponite	$Mg_3(Si_3, 67Al_0, 33)O_{10}(OH)_2$
2 :1	Vermiculites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Micas Dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg,Fe...)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

6. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents ou divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) qu'ont la possibilité d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (mEq/100g) [7]. Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Il existe différentes méthodes pour mesurer la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ ou Ba^{+2} , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudié [8]. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

7. La surface spécifique

La taille fine des particules d'argiles leur donne une surface importante par rapport à leur volume. La surface spécifique augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente [9]. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire Selon Elsinger et al [9].

Tableau I.2. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux [10].

Minéral	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface locale (m ² /g)	C.E.C (mEq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Montmorillonite	750-800	80	880	50-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

8. Les argiles organophiles

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums [11]. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable, elles incluent des cations ammoniums ou des cations phosphoniums. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles

Partie Bibliographique

augmente la distance inter-foliaire. Cette distance de la montmorillonite organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule. Cette modification permet l'obtention de matériau qui a la possibilité d'être utilisé dans différentes applications telles que l'adsorption de polluants organiques [12], le développement de nanocomposites polymères [13]. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles.

Partie 2

Les tensioactifs

a. Définition des tensioactifs

Les tensioactifs sont très utilisés dans les formulations industrielles pour bénéficier de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distincte : une tête polaire hydrophile qui présente une forte affinité avec les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile) avec une affinité vers les particules hydrophobes, que les molécules d'eau ont plutôt tendance à fuir (Figure I.4), la tête hydrophile est généralement formée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau –air, les molécules amphiphiles ont tendance à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue hydrophobe vers l'air, ce qui a par conséquence de modifier l'énergie de l'interface.

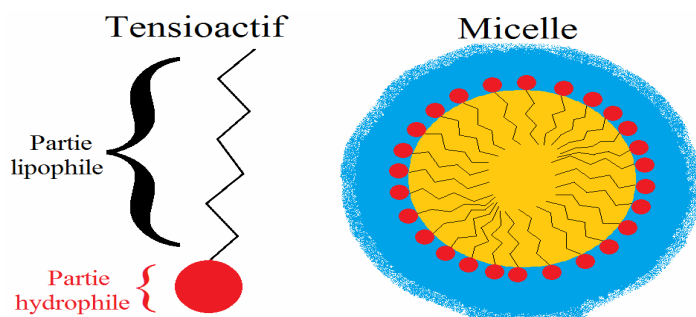


Figure 2.1: Représentation schématique d'une molécule de tensioactif et d'une micelle.

b. Les sels d'alkylammonium

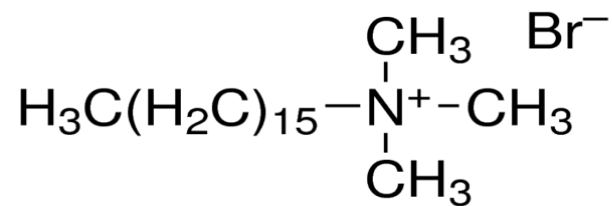
Les ammoniums quaternaires sont des cations polyatomiques de structure générale NR_4^+ . Leur structure contient au moins une chaîne hydrocarbonée hydrophobe liée à un atome d'azote chargé positivement, et d'autres groupes alkyle qui sont pour la plupart des substituants à chaîne courte tels que des groupes méthyle ou benzyle. Contrairement aux ions ammonium (NH_4^+) et aux cations ammonium primaires, secondaires ou tertiaires, les ammoniums quaternaires sont chargés de façon permanente, indépendamment du pH de leur solution. Les sels d'ammonium quaternaires ou composés ammonium quaternaires sont des sels de cations ammonium quaternaires avec un anion.

Partie Bibliographique

Actuellement, les composés d'ammonium quaternaire (CAQ) sont la principale classe de tensioactifs cationiques utilisés comme ingrédients dans des produits assouplissants, des agents antistatiques, des désinfectants, des biocides, détergents, agents de transfert de phase et de nombreux produits de soins personnels, tels que les produits de soins capillaires.

c. L' hexadécyltriméthylammonium bromide (HDTMA+ Br-)

Le HDTMA est un surfactant cationique possédant une tête d'ammonium quaternaire et un bromure comme contre ion, la queue de ce surfactant est une chaîne carbonée constitué de 16 carbones. Il est soluble dans l'eau à température ambiante à tout pH.



Références

- [1] Caillers, S. Henin, S. Rautureau, M. Minéralogie des argiles, Tomes I, 2eme édition masson et cie, (1982).
- [2] Baize D, « Guide des analyses en pédologie. INRA », (2000).
- [3] Aderonke, A A. Idowu, O A. Olugbenga, S B. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*. (2017). 7. 543-568.
- [4] Jozja, N. « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, France, 2003.
- [5] Calvet, R. Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris, 2003.
- [6] Bakhti, A M. Saïd, O. Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite. *Water Quality Research Journal of Canada*.(2005). 40. 177 – 183.
- [7] Azzouz, F. Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen. 2006.
- [8] Akcay, G. Akcay, M. Yurdakoc, K. The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution, *J. Colloid and Interface Sci*. (2006). 296. 428-433.
- [9] Eslinger, E. Peaver, D. Clay minerals for petroleum geologist and engineers, Short course Notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [10] Yardakoc, M. Akcay, M. Tonbul, Y. Ok, F. Yardakoc, K. Microporous and Mesoporous Materials. (2008). 111,211.
- [11] Jordan, J W. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amine, *Mineralogy Magazin*.(1949).28. 598-605.
- [12] De Paiva, L B. Morales, A. Valenzuela, R. Diaz, F R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*. (2008).42. 8-24.
- [13] LeBaron, P C. Wang, Z. Pinnavaia, T J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*. (1999).15. 11-29.

Partie 3

II. Les colorants

1. Généralités sur les colorants

- Un colorant est une molécule organique aromatique utilisée pour donner la coloration à un objet ou une solution, cette coloration est due soit à l'adsorption du colorant sur l'objet, soit à la réflexion du colorant.

- Avant le début de synthétises de colorant on a utilisé des colorants naturels. A l'heure actuelle des milliers de colorants sont misent à l'utilisation dans plusieurs domaines, cette utilisation doit répondre à des critères bien définis tel que la résistance thermique ou chimique... etc[1].

- Les matières colorantes sont caractérisées par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 - 750 nm).

- Les colorants organiques sont classés en deux catégories suivant leur synthèse:

- Colorants naturels : sont très diffusés, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. Ils restent toujours très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes.

- Colorants synthétiques: sont fabriqués principalement à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont classés selon leur structure chimique, et leur procédé d'application sur différents substrats tel que textiles, papier, cuir, matières plastiques,etc.

- La molécule colorante possède certain groupes d'atomes insaturées appelés « chromophore » qui sont des groupements aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. La molécule est devenue chromogène.

- le chromogène possède un deuxième groupe nommé auxochrome, ces groupe ont la faculté de s'ioniser tel que **NH₂**, **OH**, **COOH**, **SO₃H**. En effet, les auxochromes ont la propriété d'augmenter la coloration.

- Le Tableau 3.1 répertorie quelques chromophores et auxochromes.

Tableau 3.1: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [2].

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

2. Classification des colorants :

La classification peut se faire selon plusieurs critères: chimique, tinctoriale, commerciale. Les classements chimique et tinctorial sont les plus fréquents.

a. *Classification chimique :*

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [3] :

i. *Les colorants azoïques*

Les colorants azoïques ont comme groupement chromophore le groupe (N=N) qui relie entre deux noyaux benzéniques, selon le nombre de groupement (N=N) on distingue trois types : les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques.

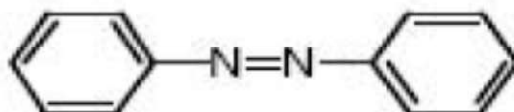


Figure 3.1: Molécule d'un colorant azoïque.

ii. *Les colorants anthraquinoniques*

Les colorants anthraquinoniques sont les plus utilisés après les colorants azoïques, Leur formule générale est dérivée de l'anthracène et le chromophore est un noyau quinonique sur lequel on peut trouver des groupes hydroxyles(OH) ou amino (NH).

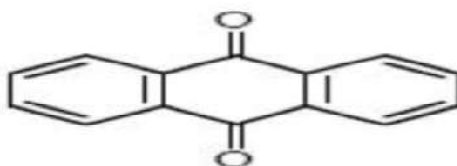


Figure 3.2: Molécule d'un colorant anthraquinonique

iii. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure qui possède trois cycles phényle liés à un atome carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

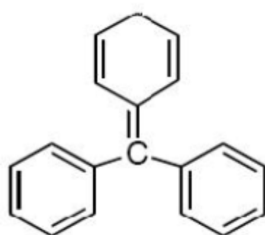


Figure 3.3: Structure du colorant triphénylméthane.

iv. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise.

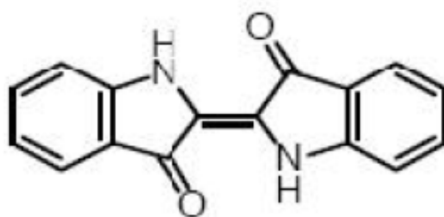


Figure 3.4: Exemple de colorant indigoïdes.

v. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et parmi les classes les plus anciennes. Ils sont toujours utilisés, à cause de leur prix très modéré lié à leur structure moléculaire simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) .

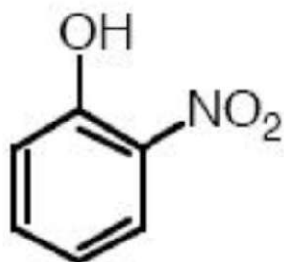


Figure 3.5: Structure d'un colorant nitros

vi. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

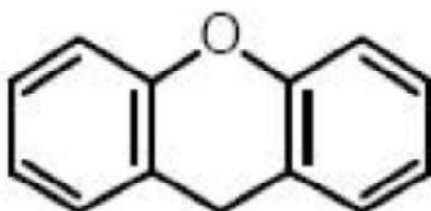


Figure 3.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

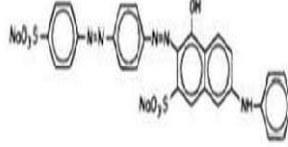
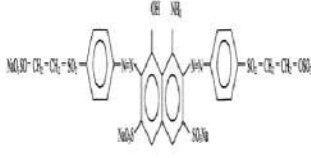
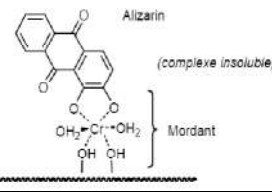
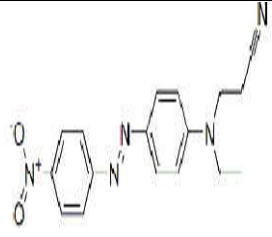
b. Classification tinctoriale

On distingue 7 familles de colorants dans cette classification selon leurs comportements pour réaliser une teinture. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau 2 suivant:

Tableau 3.2: classification tinctoriale des colorants [4].

Colorat	Systèmes	Exemple	Application
Acids	azoïques		- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques
Basiques (cationiques)	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire		Fibres : acryliques, polyamide

Partie Bibliographique

Directs	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules		- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton
Réactifs	Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile		-coton -la laine -les polyamides
Mordant	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation		- laine - soie
Disperses	- Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible		Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique
Au soufre	sa structure chimique exacte n'est pas toujours connue		coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie
Métallifères	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu)		- fibres polyamides

3. L'utilisation des colorants

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,...

➤ Dans l'industrie

_ Dans l'industrie du bâtiment: peintures, matériaux de construction, céramiques...

_ Dans l'industrie des matières plastiques.

_ Dans l'industrie des cosmétiques

_ Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

➤ Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'oeil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

➤ En biologie

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

4. Toxicités des colorants

Les eaux usées provenant de la teinture des textiles sont un énorme polluant dans le monde entier. Certains colorants ne se dégradent jamais dans l'eau. D'autres qui se dégradent produisent des substances nocives lorsqu'ils se décomposent. Les additifs utilisés au cours du processus de teinture comprennent des substances nocives telles que les alcalins et les acides, elles peuvent causer la mortalité, des effets mutagéniques et cancérogènes. Les eaux usées provenant de la teinture des textiles affectent également la vie des plantes dans l'eau, car de nombreux colorants contiennent des substances qui diminuent la photosynthèse, le processus par lequel les plantes obtiennent des nutriments.

5. Méthodes de traitement des colorants

Pour éliminer les colorants restants dans les eaux résiduaires, on se base sur trois méthodes qui sont [5]:

➤ Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).

Adsorption (sur charbon actif).

- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

➤ Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).

- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.
- Biologique
 - Traitement aérobie.
 - Traitement anaérobie.

Référence:

- [1] Aderonke, A A. Idowu, O A. Olugbenga, S B. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*. (2017). 7. 543-568.
- [2] Guivarch, E Z. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [3] Said, B. Sara, E. Ahmed, E. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Appl. J. Envir. Eng. Sci.*(2017). 311-320.
- [4] Zennaki, A. Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants. Mémoire de master.université de Tlemcen. 2016
- [5] Tholiso, N. Jabulani, R G. Vhahangwele, M. Arjun, M. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management*. (2017). 191. 35-57.

Partie 4

Théorie d'adsorption

1. Introduction

L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des liquides et des gaz dans plusieurs domaines comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

Malgré les récentes recherches dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles procédés qui sont mis à l'application dans ce domaine, l'adsorption reste toujours une procédure utilisable et avec des bons résultats pour l'élimination des substances organiques toxiques comme les colorants des eaux usées. Dans le domaine de traitement des eaux usées, l'adsorption consiste à extraire de l'eau, les polluants résiduels solubles en utilisant les propriétés adsorbantes des matériaux argileux (argile ou argile modifiée) ou d'autres matériaux comme les charbons actifs.

2. Définition

L'adsorption est une méthode de séparation, bien adaptée pour purifier les gaz et les liquides. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Elle est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules liquides ou gazeux (l'adsorbat) sur la surface du solide (l'adsorbant) par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals ou des liaisons chimiques.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique accompagnée par une diminution d'énergie libre du système et un dégagement de chaleur. À la surface du solide existe des forces physique ou chimique non compensées, ces forces conduisent à deux types d'adsorption: adsorption chimique ou chimisorption et adsorption physique ou physisorption.

3. Type d'adsorption

Selon la nature de force qui existe à la surface d'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption.

a. Adsorption physique ou physisorption

La fixation d'adsorbat sur l'adsorbant est due à des forces d'interaction physique, qui font intervenir des forces de Van Der Waals et des liaisons d'hydrogène, elle est

favorable à des basses températures, et caractérisée par une énergie d'adsorption faible de l'ordre de quelques kilocalories. La physisorption est rapide et réversible.

b. Adsorption chimique ou la chimisorption

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible, lente gérée par des interactions chimiques qui font intervenir des liaisons covalentes ou électrovalentes de même type que celle qui lie les atomes de la même molécule. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie très élevée.

Tableau 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
<i>Types de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<i>Température de processus</i>	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<i>Etat de surface</i>	Adsorption en plusieurs couches possibles	Adsorption en monocouche
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique</i>	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
<i>Energie de liaison</i>	0 à 40 KJ /mole	Supérieur à 40 KJ/mole

4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être définie par l'évolution de la quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, l'étude cinétique de processus d'adsorption nous donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant). Les modèles suivants sont utilisés pour décrire le comportement cinétique d'adsorption [1].

a. Modèle pseudo-premier ordre:

Ce modèle a été proposé par Lagergreen, il est exprimé par la relation suivante :

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

avec:

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 * t \quad \text{Eq. II}$$

On peut vérifier l'application de ce modèle pour un système donné en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite nous permettent de calculer q_e et K_1

b. Modèle pseudo-second ordre:

L'équation du pseudo-second ordre est utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, le cas d'une fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et celle de la fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dq_t}{dt} = K * (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. III}$$

Après intégration, l'équation s'écrit:

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

Avec :

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

On peut déterminer q_e et K_2 expérimentalement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine

de : $\frac{t}{q_t} = f(t)$.

On peut calculer la quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant à l'aide de l'équation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) * \frac{V}{m} \quad \text{Eq.V}$$

Avec :

q_t : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1})

C_0 : concentration initiale (mg.L^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1})

V : volume de l'adsorbant (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

c. Modèle de diffusion intra-particulaire:

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes:

- 1) Le transfert des molécules de l'adsorbat vers la couche limite entourant la particule d'adsorbant.
- 2) Le transfert des molécules de l'adsorbat de la couche limite vers la surface adsorbante.
- 3) Le transfert des molécules de l'adsorbat vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores.
- 4) Interaction entre les molécules de l'adsorbat et les sites actifs de la surface: adsorption, complexations et précipitation.

A partir de la seconde loi de Fick, il été indiqué que dans le cas ou l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat q_t varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation

$$q_t = K_{id} * t^{1/2} + C \quad \text{Eq. VI}$$

Où:

k_{id} : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{g/g.mn}^{1/2}$)

5. Classification des isothermes d'adsorption

➤ Selon Giles et al [2].

L'isotherme permet de proposer des hypothèses sur le mode d'adsorption et son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [3].

On distingue quatre classes principales des isothermes nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 1 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

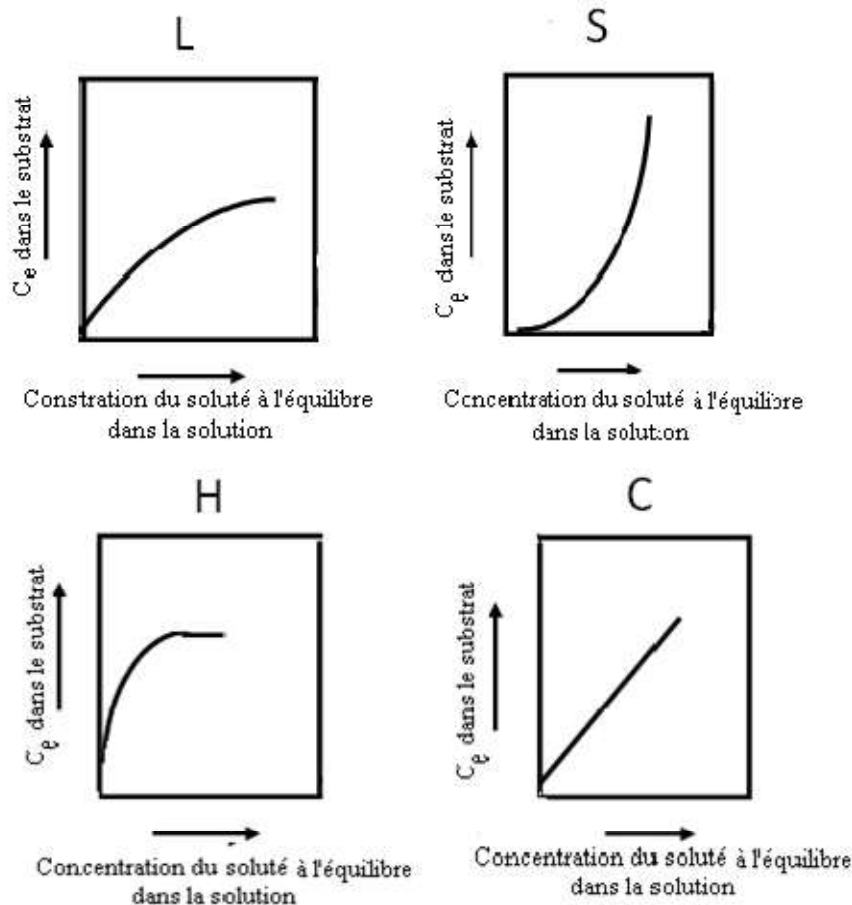


Figure 1: Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

- Isotherme de type S (sigmoïde) ($1/n > 1$)

Les courbes de cette classe sont obtenues lorsque les molécules d'adsorbant ne s'accrochent à l'adsorbant que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption des premières couches facilite l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque les molécules de solvant rivalisent avec l'adsorbant pour l'occupation des sites d'adsorption [4].

- Isotherme de type L (Langmuir) ($1/n < 1$)

Les isothermes de cette classe sont les plus fréquentes, ils présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque l'affinité entre les molécules adsorbées est faible. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle apparaît aussi quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition

d'adsorption entre le solvant et l'adsorbat est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [5].

- Isotherme de type H ($1/n \ll 1$)

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre dans certain cas d'échange d'ion et dans l'adsorption sur les fibres textiles.

- Isotherme de type C ($1/n = 1$)

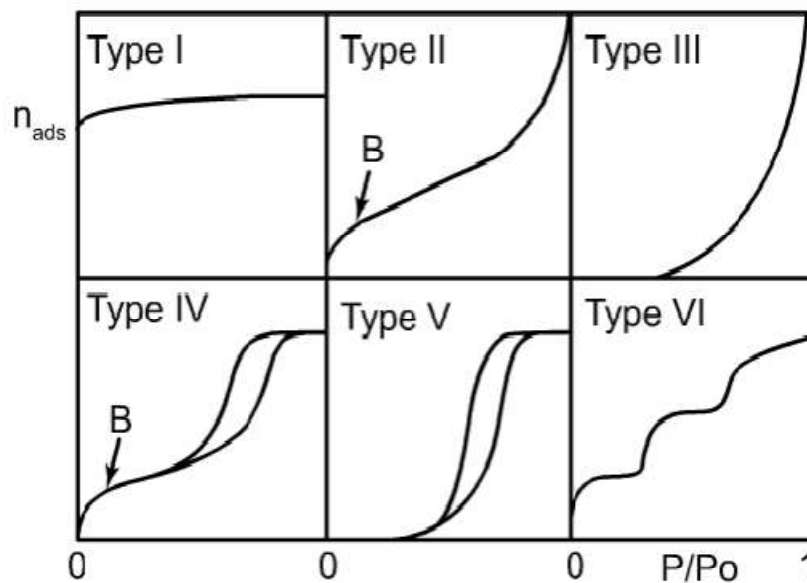
Dans ce cas il existe une relation linéaire entre la quantité d'adsorbat fixé (C_s) et la concentration de celui-ci à l'équilibre (C_e) jusqu'à une certaine concentration, un plateau horizontal est atteint au delà de cette concentration. Ce type d'isotherme est spécifique du phénomène de dissolution d'adsorbat dans une solution. Il traduit des interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbat et l'adsorbant.

➤ Selon l'UIPAC

Six types d'isothermes sont classifiés par IUPAC. Cette classification répertorie la plupart des isothermes étudiées dans la littérature.

- L'isotherme de type I: caractérise l'adsorption soit sur des adsorbant microporeux soit ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit des interactions relativement fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant, une adsorption en monocouche correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est rempli complètement. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- L'isotherme de type II: correspond à l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (r supérieur à 20 nm) ou macroporeux. La formation de la monocouche (remplissage de micropores) est suivie d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.
- L'isotherme type III: dérive d'isotherme de type II, avec une première partie complètement inexistante. Les multicouches sont formées dès les faibles pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.
- L'isotherme de type IV: pour les adsorbants méso-poreux. Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des méso-pores par condensation capillaire. Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V.

- Les isothermes de type V: pour les adsorbants méso-poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les faibles pressions. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso-pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de type VI: présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène. la figure 2 représente les différents types d'isothermes du classification IUPAC



Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.

Figure 2: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [2].

6. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont l'entropie standard (ΔS°), les changements de l'enthalpie standard (ΔH°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide.

ΔG : Enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial.

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température T, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique ΔH (qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique ΔS) (qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq. VII}$$

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

L'équation d'Eyring nous permet de calculer les paramètres thermodynamiques:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq. VIII}$$

avec:

$K_d = q_e/C_e$: constante de distribution de sorption

R: constante des gaz parfaits

T: température K

La variation d'entropie(ΔS) est une mesure du désordre.

7. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique fournit une relation à l'équilibre entre la concentration d'adsorbat en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire cette relation, les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

a. Modèle de Langmuir:

C'est le premier modèle proposé, il est simple et largement utilisé. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- les sites d'adsorption doivent exister sur la surface d'adsorbant et n'être susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'adsorption se fait en monocouche complètement saturée.
- les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_{\max} * K_L * C_e}{1 + C_e * K_L} \quad \text{Eq. IX}$$

Avec:

q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_{\max} : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g)

C_e : concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/l)

K_L : Constante de Langmuir (l/mg).

Partie Bibliographique

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m * K_L} \quad \text{Eq. X}$$

On peut déterminer q_{\max} et K_L à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de $(C_e/q_e)=f(C_e)$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé est déterminée en calculant le paramètre R_L

$$R_L = \frac{1}{1+K_L * C_e} \quad \text{Eq. XI}$$

R_L : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption.

Si:

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable
- $R_L > 1$ l'adsorption défavorable
- $R_L = 1$ l'adsorption linéaire
- $R_L = 0$ adsorption irréversible [6-7]

b. Modèle de Freundlich

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

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad \text{Eq. XII}$$

Où:

K_F et n sont les constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation précédente nous donnera :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_F \quad \text{Eq. XIII}$$

La représentation graphique de $\ln q_e = f(\ln C_e)$ permet de déterminer les constantes K_F et n .

La valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption indique la forme de l'isotherme et donne des informations capitales sur le mécanisme d'adsorption. Selon la valeur de $1/n$; on distingue les cas suivants :

- $1/n = 1$ Isotherme est linéaire de type C
- $1/n > 1$ Isotherme est convexe de type S
- $1/n < 1$ Isotherme de concave de type L
- $1/n \ll 1$ Isotherme de type H

c. Modèle de Temkin:

Le modèle de Temkin basé sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement. L'isotherme de Temkin est représentée par la relation suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T * C_e) \quad \text{Eq. XIV}$$

Où:

R: la constante des gaz parfait (8,31 J. mol⁻¹.K⁻¹)

T: Température absolue(K)

ΔQ : variation d'énergie d'adsorption (en J.mol⁻¹)

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg⁻¹)

La linéarisation de cette équation donne :

$$q_e = \left[q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \cdot \ln C_e + \left[q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln K_T \quad \text{Eq. XV}$$

Où:

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption

$$B_T = \frac{q_m * RT}{\Delta Q} \quad \text{Eq. XVI}$$

8. Facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau dépend de nombreux facteurs dont :

- les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...)
- les propriétés physicochimiques de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...)
- les propriétés physicochimiques du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...)

Références

- [1] Chambley, H. Clay sedimentology; Edition Springer Verlag, 1989.
- [2] Ziati, M. Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement; thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba. 2012.
- [3] Ming, Q. Qing-Ping, j. Xiao-ying, w. Zu-liang, j C. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. Hazardous Materials. (2009). 170. 332–339.
- [4] Osciz. Adsorption. Ed. Ellis Horwood limited, John Wiley and sons, (1982).
- [5] Soumia, M. Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon, Mémoire de Master, Université de Tlemcen. (2012).
- [6] Robert, L. Ruthven, D M. Wiley, J. principales of adsorption and adsorption process; technique de l'ingénieur; 3eme edition: john and Wiley and Sons. New York; 1984.
- [7] Guiza, S. Bagan, M. processus de transport de matière interne au cour de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle ; Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès ; Tunisie, Janvier 2012.

CHAPITRE II
MATERIELS ET
METHODES

II.1. Matériels

II.1.1. Petit matériel

- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, cristalliseur, boîte pétrie, flacons...
- Papier filtre
- Thermomètre
- Buchner

II.1.2. Appareillages

➤ **La diffraction des rayons X: DRX**

Toutes les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre XRD Rigaku ultima IV, avec une radiation monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cuivre (1.54056 \AA) à 40KV/30milliampère menu d'un goniomètre à angle (2θ) variant de 2 à 40° avec une vitesse de balayage de 2°/min et une pas de 0.02°.

Le principe de la DRX est basé sur la **loi de bragg**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Où

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

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (\AA).

d: distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h, k, l) (\AA).

θ : Angle de diffraction (°).

➤ **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier: FT-IR**

Les spectres FT-IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Agilent carry 600 sur une gamme de nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} et avec une résolution de 2 cm^{-1} .

➤ **Le spectrophotomètre UV-Visible**

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Optizen V 1412 " piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de

trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

➤ **Analyse thermogravimétrique ATG et DTG**

Le principe de la thermogravimétrie est basé sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Dans notre étude, l'analyse thermique ATG couplée à l'ATD a été réalisée à l'aide d'un appareil de type TA instrument SDT Q600 sur des prises de masse de 10 mg environ. Les différents échantillons argileux sont chauffés de 50 à 800°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux d'azote de 100mL/min.

➤ **Autres appareillages**

- Centrifugeuse de marque Hettich
- Agitateur multipostes marque WiseStar, modèle MS-MP8
- Agitateur magnétique chauffant, de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219.
- Étuve marque Haier HRDP-modèle 150AB
- pH mètre, de marque OHAUS instrument (type : pH 211) IV.1.3.

II.1.3. Produits utilisés

1- Acide chlorhydrique HCl

2- Hydroxyde de sodium (NaOH)

3- Chlorure de Potassium (KCl)

4- La bentonite sodique (BA) obtenue par traitement de bentonite naturelle (BN).

5- Le bromure d'hexadécyltriméthyl-ammonium (HDTMA) (99%), de formule chimique $C_{19}H_{42}NBr$ a été fourni par la société « ACROS ORGANICS ». Ce composé est formé d'un groupe de 16 carbones hydrophobes attachés à une tête hydrophile représentée par une amine quaternaire avec une charge permanente.

6- Le composite nommé BAS, est préparé à partir de la modification chimique de la bentonite sodique par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium.

7- Le colorant Bleu de Têlon RRL 182% (acide bleu 62): origine de la société BIOCHEM destiné à l'utilisation au niveau des laboratoires, colorant acide sous forme de poudre bleu soluble dans l'eau.

Matériels et méthodes

Nom selon UIPAC: 1-amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-dioxoanthracene-2-sulfonique acide

Formule brute: $C_{20}H_{20}N_2O_5S$

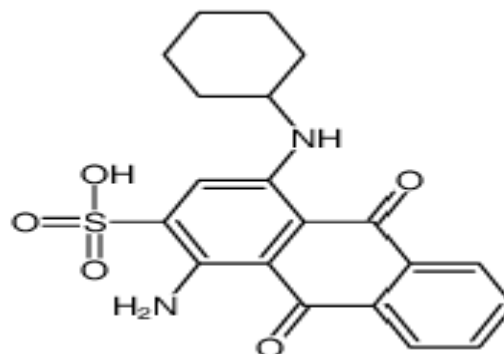
Masse molaire: 400.44 g/mol

Solubilité: 40 g/L

Densité: 1.469 g/L

Point d'ébullition: 623.6°C

[LogP]=4.770



Structure chimique du colorant Bleu de Téton [1]

II.2. Méthodes

II.2. 1. Préparation des adsorbants

➤ **Purification et sodification de la bentonite naturelle**

L'argile utilisée dans notre étude est extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie), elle contient plus de 70% de la montmorillonite.

Elle a été purifiée en laboratoire pour éliminer les carbonates, le fer hydroxyde et la matière organique. Une suspension de bentonite naturelle dans l'eau distillée nous a permis d'obtenir une suspension colloïdale après 12 h. Après sédimentation l'argile obtenue se présente sous forme de particules de tailles granulométriques $<2 \mu\text{m}$. la suspension a été par la suite traitée par une solution de d'acide chlorhydrique HCl (0,05N) afin de détruire les carbonates, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée afin d'éliminer les matières organiques.

Le solide récupéré est échangé par des ions sodium en agitant la suspension argileuse dans une solution de chlorure de sodium 1 M. Cette opération a été répétée trois fois. La saturation a été atteinte et le solide a été lavé à l'eau distillée pour éliminer l'excès de sel. L'absence des ions bromures a été justifiée par un test de précipitation négatif en présence d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 0,1M. Le matériau obtenu est appelé bentonite échangée au sodium symbolisée par BA.

➤ **Préparation du composite BAS**

Le composite BAS a été préparé en ajoutant des quantités de surfactant HDTMA équivalentes à une valeur de la CEC égale à 150%. Le surfactant a été dissous dans 200 mL d'eau distillée à 30°C pendant 24h. 10 g de BA préalablement mises en suspension dans 200mL d'eau distillée pendant 24h ont été mélangés avec la solution de surfactant à 60°C pendant 4h. La bentonite modifiée a été récupérée par filtration, lavée à l'eau distillée jusqu'à ce qu'elle soit débarrassée des sels en excès et séché à l'étuve. Le matériau obtenu est symbolisé par BAS.

➤ **Mesure de la capacité d'échange cationique CEC**

La capacité d'échange cationique peut être déterminée par trois méthodes : par conductimètres, par bleu de méthylène ou par un complexe de cobalt. La CEC de composite BAS a été mesuré par un complexe de cobalt qui est « le chlorure de cobalt(III) hexamine ».

II.2. 2. Adsorption du colorant Bleu de Têlon

a. Préparation des solutions de colorants

L'adsorption est un phénomène d'interface. Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat et d'étudier l'efficacité de notre adsorbant « BAS » pour l'élimination du colorant Bleu de Têlon.

Pour étudier l'influence des différents paramètres sur l'adsorption nous avons préparé une solution mère de colorant de concentration 500 mg/L par dissolution de 250 mg de colorant dans 500 ml d'eau distillée. La solution de colorant est conservée à l'abri de la lumière.

Des solutions diluées et à différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère.

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

i- A différentes concentrations

Les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été déterminées par l'établissement d'une série de spectres en lumière visible sur une série de solutions de colorant Bleu de Têlon en variant les concentrations initiales en colorant (de 10mg/L à 100mg/L). les pH mesurés des solutions dans l'eau distillée étaient de pH=5,6. Les spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussions.

ii- A différents pH

Pour voir l'influence des pH sur la structure du colorant, nous avons établi les spectres visibles d'une solution de colorant de concentration de 50 mg/L en variant le pH de (3 à 9). Les spectres obtenus sont présentés dans la partie résultats et discussions

c. Effet du pH

1) pH de point de charge nulle (pH_{PZC})

Le point de zéro charge (pH_{pzc}) ou le point isoélectrique (pH_{iep}) est l'un des points d'information clés de la détermination de l'acidité de surface. Le pH_{pzc} nous donne des informations sur la nature des charges sur la surface du matériau. Les résultats de ces mesures faciliteront les interprétations de l'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant sur la surface du composite. Pour ce fait, 30mg d'adsorbant sont ajoutés à 100mL d'une solution de chlorure de potassium (KCl ; 0,1N) à des pH variant de 2 à 12. Après 24h

d'agitation, le pH final est mesuré. La courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}})$ est représentée dans le chapitre résultats et discussions.

2) Influence de l'ajout des adsorbants sur le pH de la solution de colorant

Pour connaître l'influence de l'ajout d'adsorbant sur le pH de solution de colorant, 25 mg d'adsorbant est mélangé avec 40mL d'une solution de colorant de concentration de 50 mg/L. Le pH a été ajusté 11. Après 3h d'agitation le pH de la solution est mesuré.

3) Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Afin de voir l'influence du pH des solutions de colorant Bleu de Têlon sur l'adsorption, un volume de 40 mL avec une concentration de 50 mg/L en colorant sont mis en contact avec 25 mg d'adsorbant. Le pH des solutions de colorant a été varié entre 2 et 11 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl à (0,1M ou 1M) ou une solution de soude NaOH à (1M ou 0,1M). On a respecté les temps d'équilibres de 3 heures pour les interactions du colorant avec les matériaux BA et BAS.

d. Cinétique d'absorption du colorant Bleu de Têlon

Pour estimer le temps de contact nécessaire pour avoir un équilibre d'interaction adsorbant/adsorbat, un volume de 40mL de solution de colorant Bleu de Têlon de concentration de 50mg/L à pH=5,6 et à pH=11 a été mis en contact avec 30 mg d'adsorbant pendant 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 1h, 3 h, 6 h et 24 h.

e. Effet de la masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse d'adsorbant sur la capacité d'absorption, des masses de 10, 20, 30, 40, 50, 75, et 100 mg ont été mises en contact avec 40 mL d'une solution de colorant Bleu de Têlon de concentration 200 mg/L pendant 3heures à pH=11.

f. Effet de la concentration initiale en colorant

Les doses du colorant et de l'adsorbant utilisés sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Pour étudier l'influence de la concentration du colorant sur la capacité d'adsorption, des expériences d'adsorption ont été réalisées sur différentes concentrations en colorant comprises entre 10 et 500 mg/L. le volume des solutions était de 40 mL et la masse d'adsorbant de 25mg.

g. Effet de la force ionique

Des recherches approfondies sur l'adsorption des colorants anioniques ont montré que l'absorption des colorants était fortement influencée par la concentration et la nature de

l'espèce ionique électrolytique présente au sein de bain de teinture [2]. Afin d'étudier l'influence de l'ajout de sel sur l'adsorption de colorant Bleu de Téton sur notre adsorbant, des concentrations en solution de chlorure de potassium variant de 0,1M à 1M ont été choisies. Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions suivantes :

(pH=11, volume de la solution=40mL, masse d'adsorbant=25mg, concentration en colorant=200mg/L, temps de contact=3h).

h. Effet de la température

La température joue un rôle très important dans la détermination des chaleurs d'adsorption du colorant sur l'adsorbant. Pour étudier l'influence de la température sur La capacité d'adsorption, les températures de 25°C, 35°C, 45°C, et 50°C ont été choisies. Dans un système thermostaté, les expériences ont été réalisées par la mise en contact d'un volume de 40 mL de solution de colorant de concentration 200mg/L avec 25mg d'adsorbant pendant 3h et à pH=11. Les grandeurs : énergie libre, entropie et la chaleur d'adsorption ont été calculées.

Référence

[1] Acid Blue 62 free acid <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/sid/0005617287>.

[2] Sanna, H. Amit, B. Mika, S. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. ELSEVIER. (2016).91.156-173.

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III. 1. Synthèse et caractérisation

III. 1. 1 – Analyse Infrarouge

Les spectres infra-rouge des matériaux préparés sont représentés sur la figure 1 :

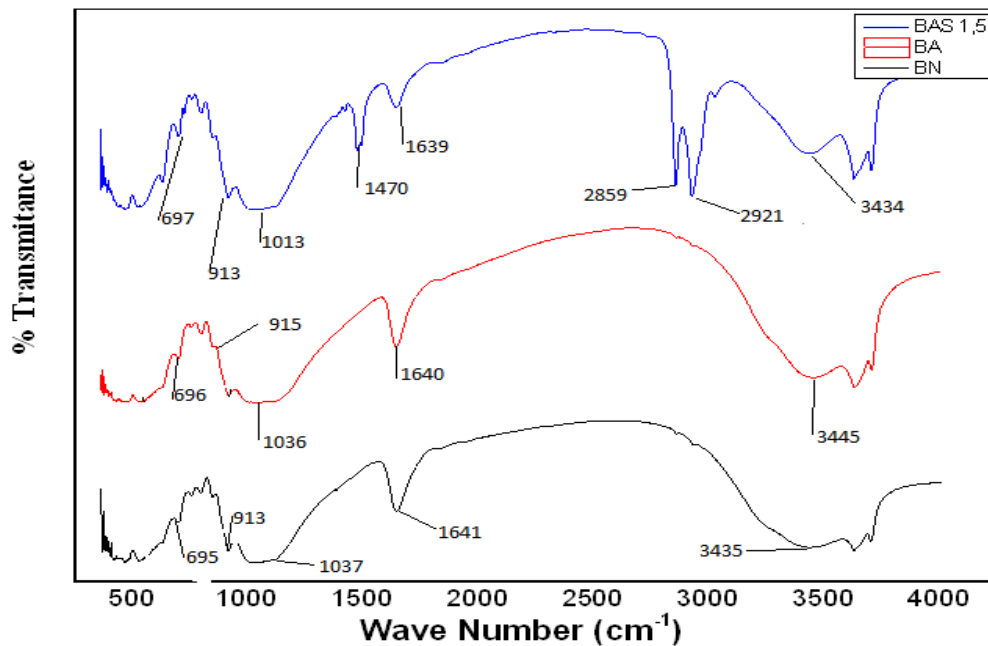


Figure 1: Spectre Infra-rouge de la bentonite naturelle (BN), la bentonite sodique (BA) et de composite BAS.

Tableau 1: Principales bandes d’absorption des matériaux préparés.

Matériaux	BA et BN et BAS				BAS		
	1036	1640	696	915	1470	2852	2921
Bandes (cm ⁻¹)	1036	1640 3445	696	915	1470	2852	2921
Groupements	Si-O	O-H	Si-O-Al	Al-OH	CH ₃	CH ₃	CH ₂

Les bandes caractéristiques présentées sur le tableau qui apparaissent à 1036,1640 et 3445, 615, 996cm⁻¹ correspondent aux groupements Si-O, OH, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) respectivement. Ces liaisons se situent essentiellement sur sites octaédriques ou tétraédriques de la bentonite sodique.

Ces mêmes bandes sont aussi présentes sur le spectre infra-rouge du composite. La présence du surfactant (HDTMA) est justifiée par l’apparition de nouvelles bandes à 2921et 2852cm⁻¹ qui correspondent aux vibrations d’élongation symétriques et asymétriques des liaisons des groupements méthylènes et de leurs bandes de vibrations de déformation qui apparaissent à 1470cm⁻¹. Ces dernières bandes témoignent de la modification de la bentonite sodique par le surfactant (HDTMA) [1].

III.1.2 – Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique peut nous renseigner sur la quantité de surfactant adsorbé dans la bentonite sodique. Les courbes d'analyse TG et différentielle thermogravimétrique (DTG) de la bentonite sodique (**figure 2**) montrent deux étapes de pertes de masse. La première étape est à 50-170 °C (5,31% de perte de masse) liée à la désorption de l'eau adsorbée à la surface et la seconde étape à 600-800 °C (perte de masse de 2,55%) liée à la déshydroxylation des groupes -OH présents entre les feuillets de la bentonite sodique. Le surfactant (HDTMA) seul se décompose à 250 °C [2].

Les intensités des pics de DTG à ces plages de température ont été diminuées après modification avec le surfactant (HDTMA) en raison de l'élimination de l'eau qui est remplacé par des cations HDTMA entre les couches de bentonite. Les deux autres pics de DTG apparaissant sur la figure 3 entre 170 – 335°C, centré à 253°C et entre 335-520°C, centré à 401°C correspondent à la décomposition des cations HDTMA présents sur la surface de la bentonite sodique et intercalés entre ces feuillets. Ces résultats sont en accord avec ce de la littérature [3]. Ces résultats confirment la modification indiquant que le surfactant se localise à la fois sur la surface et pénètre dans les espaces interfoliaire de la bentonite sodique.

Tableau2: Pourcentage en poids de HDTMA adsorbé sur BA.

Echantillons	Masse initiale de HDTMA(g)	Perte en masse (%)			
		50-170 °C (eau)	170-335 °C HDTMA adsorbé	335-520°C HDTMA intercalé	>520°C
BA	0	5,308	0,41	2,3	2,55
BAS	2,2	0,35	18,34	8,93	1,64

Résultats et discussions

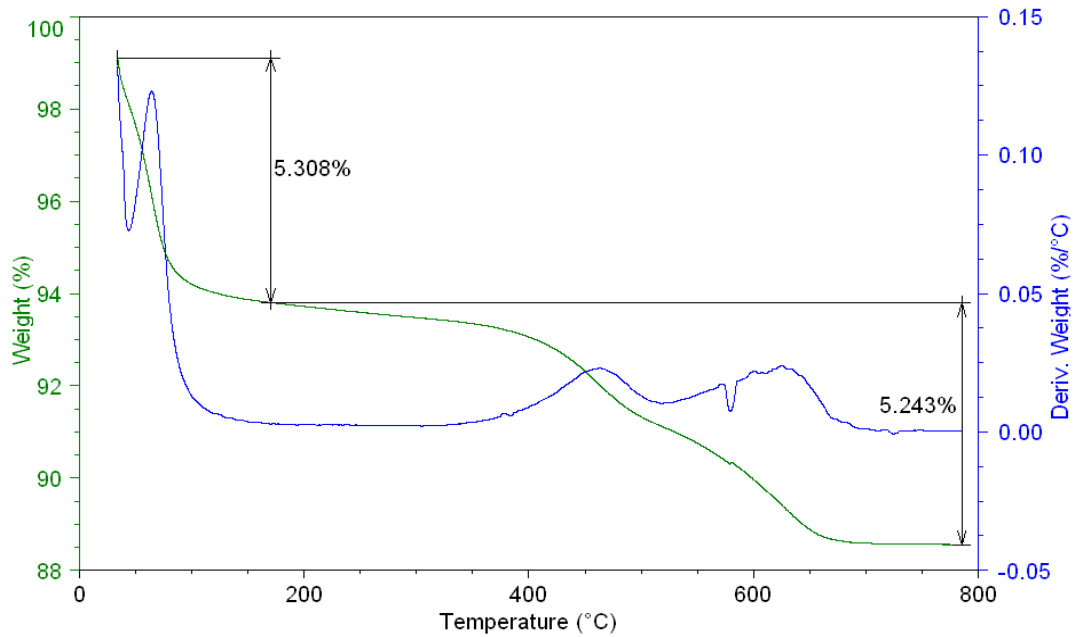


Figure 2: Thermogrammes ATG et DTG de la bentonite sodique BA.

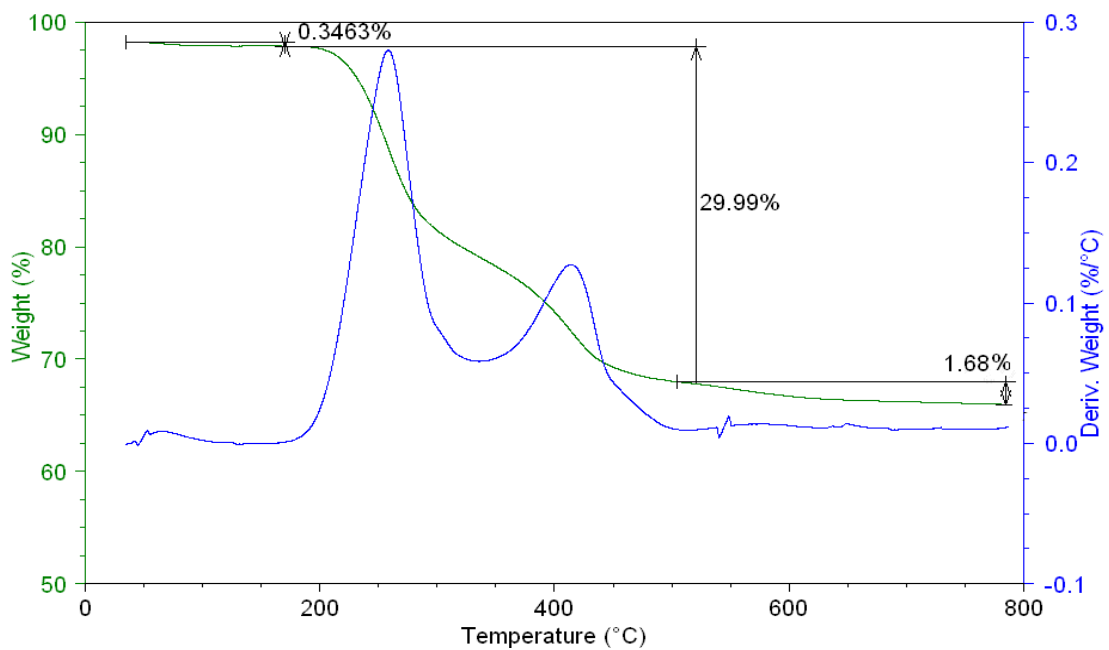


Figure 3: Thermogrammes ATG et DTG de composite BAS.

III.1.3 – Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX a été effectuée pour caractériser les matériaux et pour prouver la modification de la bentonite sodique par les molécules de surfactant HDTMA.

Les diffractogrammes des bentonites confirment que la bentonite naturelle (BN) a été bien purifiée.

Une disparition ou une diminution de certaines raies caractéristiques des phases cristallines ou forme d'impuretés, à l'exemple de celle du quartz située à $2\theta=26^\circ$

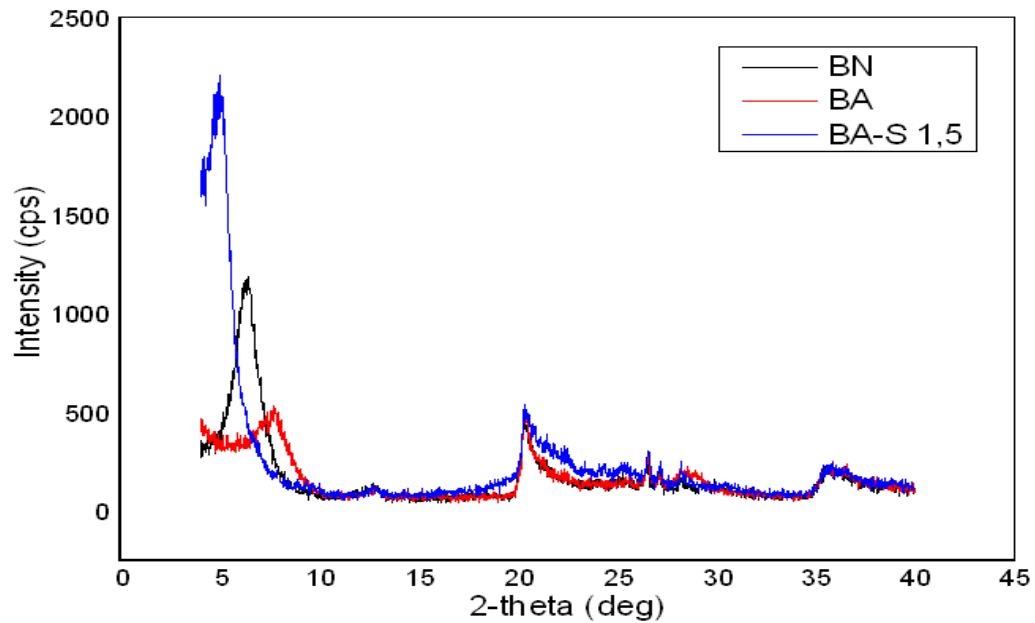


Figure 4: Diffractogrammes de BN, BA et BAS

Nous remarquons que la distance interfoliaire a subi une diminution (elle passe de 13,8 Å dans la bentonite naturelle (BA) à 11,37 Å dans la bentonite sodique (BN). Ce changement est probablement dû au remplacement des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^{+} par les ions Na^{+} de rayon atomique plus petit.

Le diffractogramme DRX de l'échantillon BAS permet de voir l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite sodique dispose d'une distance interfoliaire ($d_{001} = 11,37 \text{ \AA}$) qui caractérise la distance du motif cristallographique dans la direction (001).

La mesure de l'augmentation de cette distance confirme l'intercalation des molécules de surfactant HDTMA entre les feuillets de la bentonite sodique, cette distance passe de 11,37 Å à 17,86 Å.

2. Adsorption du colorant Bleu de Têlon par la BA et le composite BAS

III.2.1 - Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale

Pour étudier l'adsorption de colorant Bleu de Têlon sur les adsorbants BA et BAS, on doit déterminer la longueur d'absorbance maximale (λ_{max}) des solutions de colorant Bleu de Têlon. Les spectres d'absorption pour cinq solutions de colorant Bleu de Têlon de différentes concentrations sont représentés sur la **Figure 5**

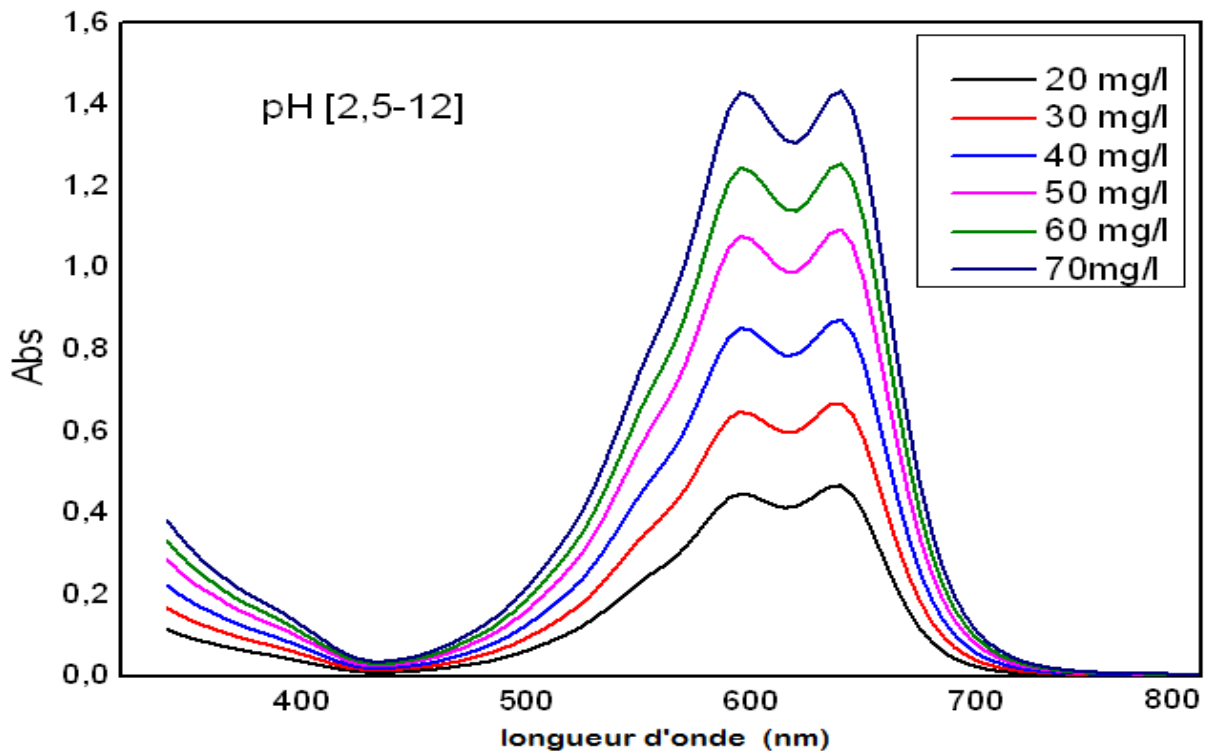


Figure 5: Spectre visible du colorant Bleu de Téton à différentes concentrations (pH=5.6)

Le spectre montre deux bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 595 nm ($\epsilon=8440 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), et 640 nm ($\epsilon = 8752,56 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Cette courbe nous permet de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

III.2.2 - Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert nous avons établi la courbe d'étalonnage en mesurant à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorants à des différentes concentrations.

Le tableau 3: représente la variation de l'absorbance en fonction de la concentration à $\lambda_{\text{max}}=490 \text{ nm}$

C (mg/L)	0	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Abs	0	0,467	0,608	0,872	1,094	1,255	1,433	1,65	1,836	2,086

La droite d'étalonnage à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du colorant.

Loi de Beer-Lambert:

$$A = Ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Où

A: densité optique, nombre sans dimension ;

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

l: longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$;

c: concentration de l'espèce à doser (g/L).

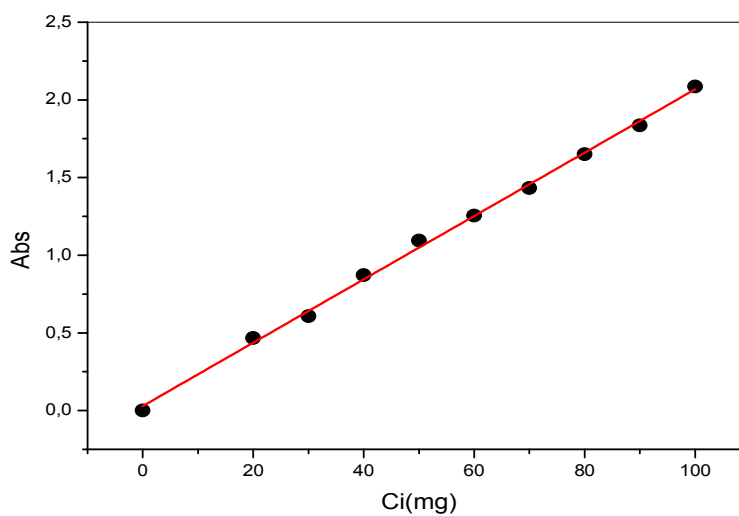


Figure 6: Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de Têlon à $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$ (pH=5,7)

L'équation de Beer-Lambert s'écrit $A = 0,02C - 0,029$ avec un coefficient de régression ($R^2 = 0,9978$).

III.2.3 - Étude du comportement du colorant Bleu de Têlon en fonction du pH

Le pH joue un rôle très important dans toute étude de l'adsorption de colorant. Il peut conditionner la charge de l'adsorbant et la structure de l'adsorbât.

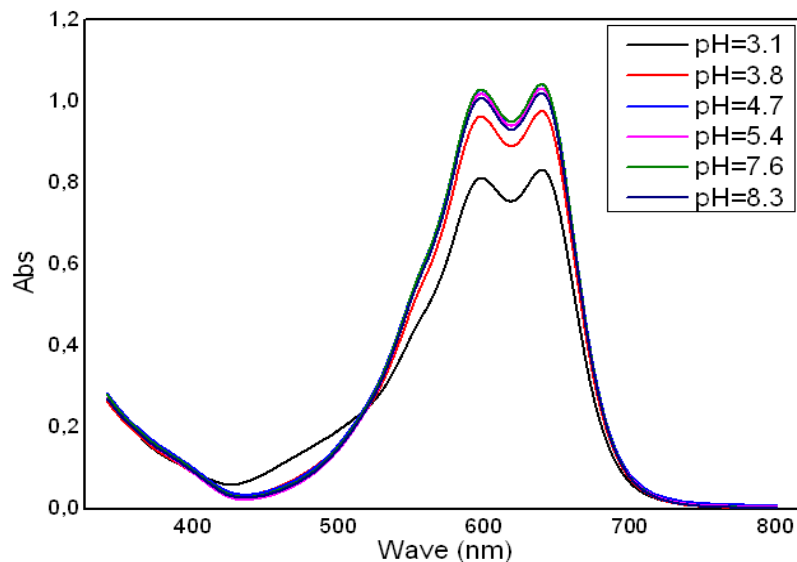


Figure 7: Spectres Uv/visible de Bleu de Têlon à différents pH (C=50 mg/L).

L'influence du pH: en milieu acide ($\text{pH} < 3,8$) a affecté le spectre d'absorption de ce colorant. En effet, nous n'avons observé un effet hypochromique ou l'absorbance diminue et pas d'effet hypsochromique ou la longueur d'onde diminue et aussi pas de changement de la couleur, ce qui se traduit que leur coefficient d'absorption ϵ reste constant.

III.2.4 - Etude de l'adsorption du colorant bleu de Têlon

a. Détermination des points isoelectriques des argiles

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser la surface d'adsorbant. Elle est le point pour le quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer ce potentiel. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 ...) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH . Le point de charge zéro (pH_{PZC}) a été déterminé par le tracé de la courbe $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses donne la valeur de Ph_{ZPC} . Le graphique de $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ des solutions est donné sur la Figure 04.

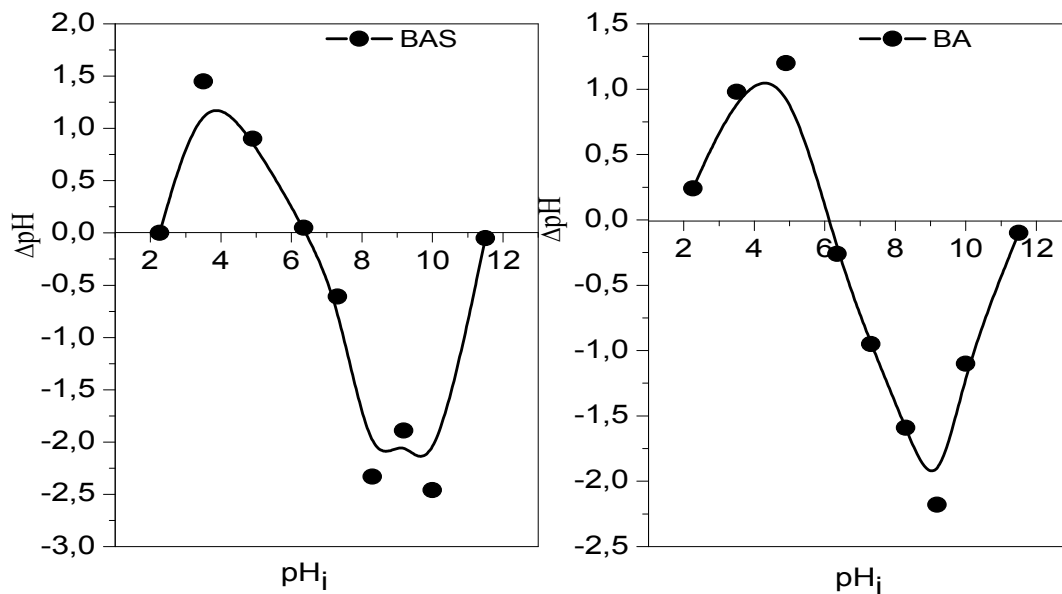


Figure 8: Détermination de pH_{PCZ} pour BA et BAS ($C_{KCl} = 0.1N$, $V = 100$ mL, $m_{BAS, BA} = 30$ mg.)

Tableau 4: les valeurs de pH_{PCZ} pour BA et BAS

Adsorbant	pH_{PCZ}
BA	6
BAS	6.34

- Si le $pH_f > pHi$ (le milieu est acide): les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , et la surface acquiert une charge positive.
- Si le $pH_f = pHi$: les proportions en groupe $X-OH^+$ et en groupe $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de zéro charge (PZC), et la surface est électriquement neutre.
- Si le $pH_f < pHi$ (le milieu est basique): les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, et la surface porte la charge négative.

b. Effet de l'ajout des adsorbants sur le pH

Le pH de la solution joue un rôle très important dans le processus d'adsorption. Pour connaître l'influence de l'ajout des adsorbants BA et BAS sur le pH de la solution de colorant, on a effectué plusieurs mélanges adsorbant/colorant et mesuré la variation du pH avant et après l'ajout des adsorbants. La variation du pH de la solution de colorant peut influencer sur la structure du colorant.

Résultats et discussions

Le pH est mesuré avant et après un contact de 30mg des adsorbants (BA et BAS) avec un volume de 40mL de la solution de colorant Bleu de Téton pendant 3h. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau 5** ci-dessous:

Adsorbant	BA	BAS
pH _{initial}	10,9	10,9
pH _{final}	11,05	11

On a remarqué que l'ajout des adsorbants n'a aucun effet sur les valeurs de pH de la solution du colorant.

c. Effet de pH de la solution de colorant sur la capacité d'adsorption

Les valeurs de pH initiales des solutions de colorants affectent la structure de la molécule de colorant. Dans cette étude, des études en blanc sur le Bleu de Téton ont été réalisées dans la gamme de pH de 2 à 12. La solution a été conservée pour 3 h après l'ajustement du pH, et par la suite, l'absorbance de la solution est mesuré. Les résultats obtenus ont montré qu'à des pH < 3 le Bleu de Téton change de couleur, pour des pH compris entre 3 et 11 on n'a observé aucun effet sur la couleur de Bleu de Téton. Ceci confirme que sa structure est stable dans cet interval d pH.

Les figures 9 et 10 nous montrent l'effet du pH sur l'adsorption du colorant Bleu de Téton sur les matériaux BA et BAS.

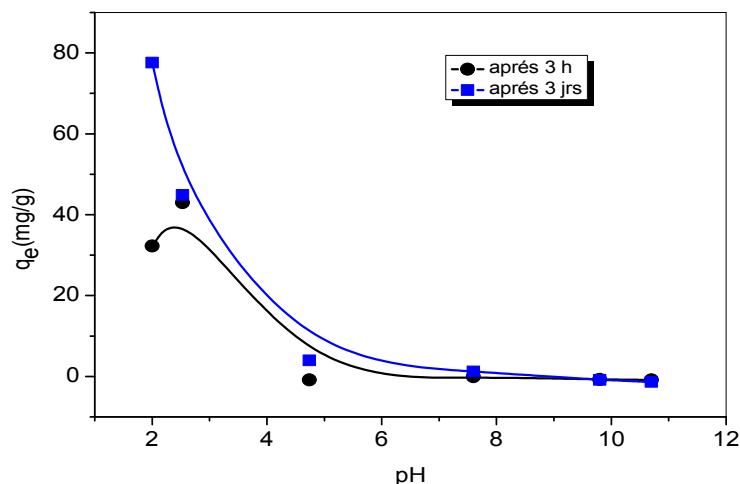


Figure 9: Variation de la quantité retenue du colorant en fonction du pH à différent temps d'équilibre. (Adsorbant : BA, concentration initiale en Bleu de Téton=50 mg/L, masse de l'adsorbant=0,025 g, volume de la solution de colorant=40 mL, T=293 K)

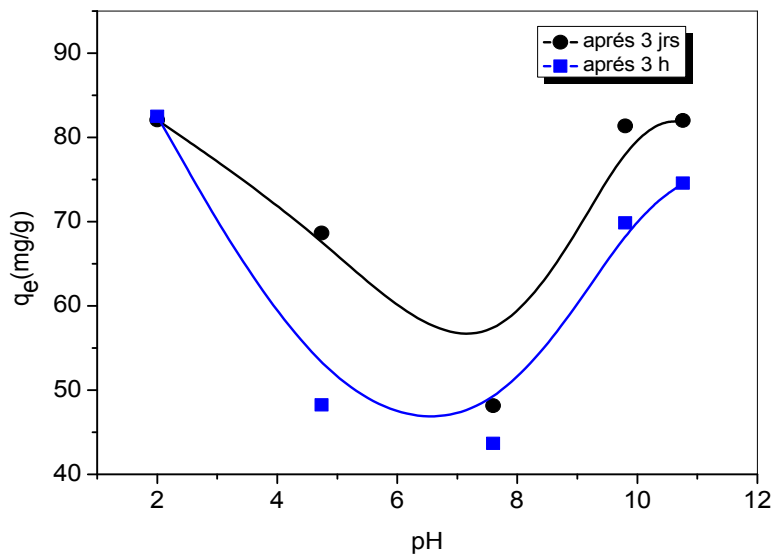


Figure 10: Variation de la quantité retenue du colorant en fonction du pH à différent temps d'équilibre. (Adsorbant : BAS, concentration initiale en Bleu de Télon=50 mg/L, masse de l'adsorbant=0,025 g, volume de la solution de colorant=40 mL, T=293 K).

Nous remarquons que qu'elle que soit la valeur de pH, la capacité d'adsorption est nettement supérieur pour l'adsorption du colorant sur le composite BAS par rapport à ceux réalisés pour l'adsorption du colorant sur la bentonite sodique (BA).

Pour BA: on remarque que le taux d'adsorption à l'équilibre est important à pH=2, à ce pH, des charges positives apparaissent à la surface d'argile comme le montre la figure 8. Des interactions de type électrostatiques peuvent s'établissent entre les sites positifs de l'argile et les ions SO_3^- présents sur les molécules de colorant. Au de-là de ce pH le taux d'adsorption diminue jusqu'il devienne nul. Aucune variation sur le taux d'adsorption n'est remarquée au delà de cette valeur de pH.

Pour BAS : On constate d'après la courbe que la capacité d'adsorption pour ce colorant est au maximum a des pH fortement acides ou basiques (pH=2- pH =12), la capacité d'adsorption diminue pour des valeurs de pH compris entre 3 et 9 la charge de l'adsorbant (BAS) à des pH fortement acide (pH=2) ou basique (pH=12) est quasiment nulle et dans ce cas l'adsorption est favorable à la fois par des interactions physique ou par des ponts hydrogène et/ou des interactions hydrophobes et par des interactions électrostatiques fortes entre $-N^+(CH_3)_3$ de CTAB-bentonite et aux molécules de colorants anioniques (comme anion $-SO_3^-$)[4].

A des pH intermédiaire [pH = 3-9], les charge positive et négative sont à la surface d'adsorbant. Ainsi, des effets électrostatique répulsifs et attractifs sont favorisés, ceci

provoque le changement de la répartition des molécules du HDTMA dans l'argile, et ce la provoque une diminution du pourcentage d'adsorption [5].

A vu de ces résultats, on n'a étudié pas l'adsorption de colorant sur la bentonite sodique parce qu'elle n'élimine le colorant que à des pH inférieur à 2 et le colorant n'est pas stable à ce pH.

d. Cinétiques d'adsorption du colorant Bleu de Téton par le composite BAS

i. Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant implique la détermination du temps de contact nécessaire qui correspond à l'équilibre de l'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par le substrat. Les expériences d'adsorption pour ce colorant ont été réalisées sur une gamme de temps initiale qui varie entre 2 et 180 min et à une température de 25°C et à une vitesse d'agitation de 400 tours/min. Pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, on a étudié la variation de quantité retenu en fonction du temps.

La Figure 11 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de Bleu de Téton pour deux valeurs de pH. Les résultats montrent que la quantité adsorbé de colorant augmente rapidement dès les 15 premières minutes et reste constante après 1 heure pour les deux valeurs de pH, Cela montre que l'équilibre d'adsorption du colorant sur l'adsorbant BAS est très rapide et efficace.

La quantité retenue de colorant Bleu de Téton pour un pH=5.6 est plus faible par rapport à celle à pH=11. Le temps d'équilibre est atteint après 120 minutes pour les deux valeurs de pH.

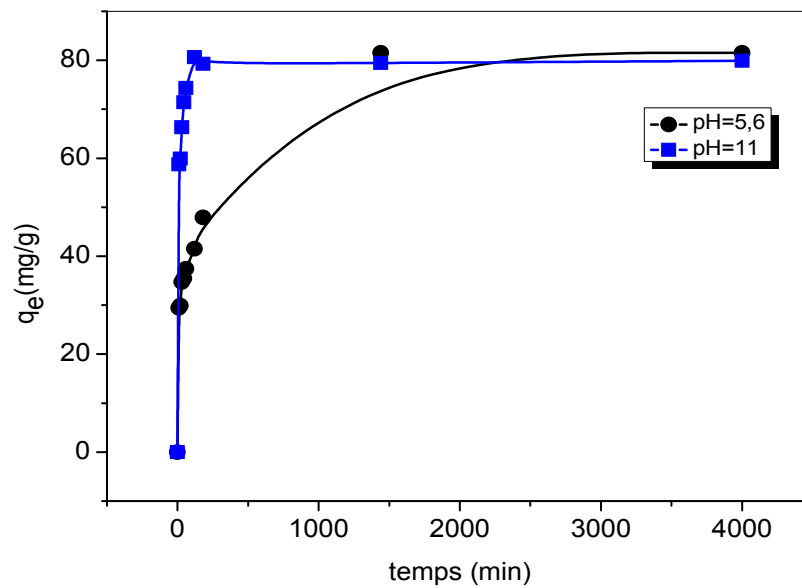


Figure 11: Cinétique d'adsorption de Bleu de Têlon sur BAS en solution. (●) pH=5,6 (■) pH=11), $V_{\text{solution}}=40$ ml, masse de l'adsorbant=25 mg, $C=50$ mg/L, $T=293$ K.

ii. Détermination des constantes de vitesse

Pour décrire la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles sont donnés dans la partie bibliographique. On a utilisé dans notre étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre et celle du modèle de la diffusion intra-particulaire. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur BAS pour les deux valeurs de pH pour le pseudo premier, pseudo second ordre et de la diffusion intra-particulaire sont déterminées graphiquement en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour la détermination de K_1 , t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K_2 et q_m en fonction de $t_{1/2}$ pour la détermination de K_{id1} et K_{id2} .

Les Figures 12 et 13 ainsi que les **Tableaux 6** présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur le BAS dans les deux valeurs de pH (pH=5,6 et pH=11).

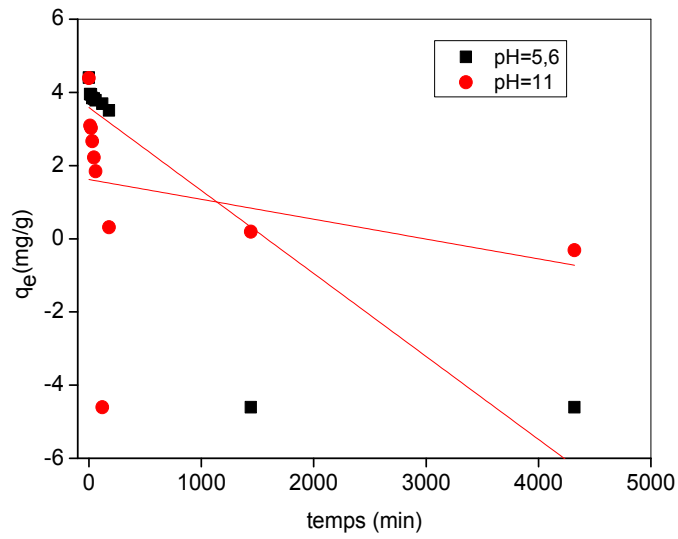


Figure 12: Détermination des constantes de vitesse du pseudo premier ordre de l'adsorption de Bleu de Tèlon sur BAS à pH= 5,6(■) et à pH=11(●) (0,025 g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293 K)

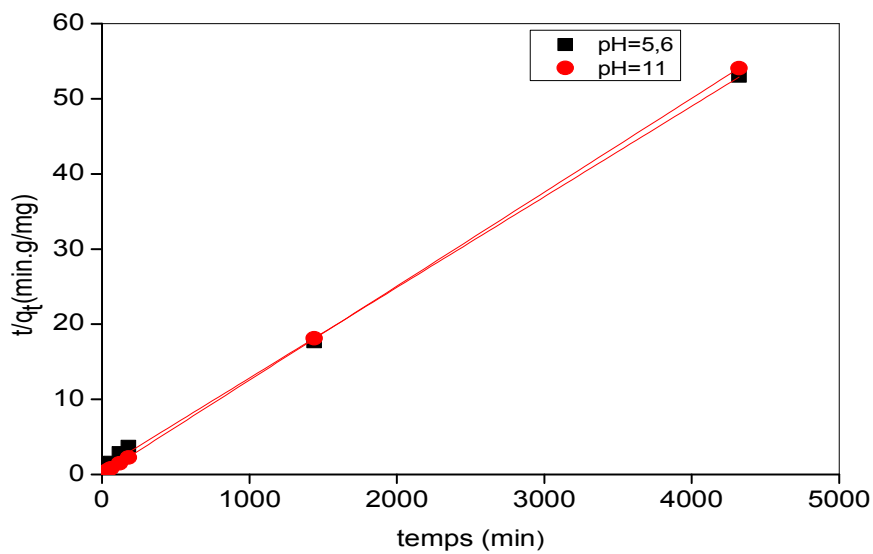


Figure 13: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de Bleu de Tèlon sur la BAS à pH= 5,6 (■) et à pH=11(●), (0,025 g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293 K)

Résultats et discussions

Tableau 6 : Constantes du pseudo premier ordre et pseudo second ordre masse d'adsorbant=25 mg, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293K.

pH	q_e (expérimental) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
		q_e (calculé) (mg/g)	K_1 (min^{-1}) (10^{-2})	R^2	q_e (calculé) (mg/g)	K_2 (g/mg.min) (10^{-2})	R^2
pH=5.6	81,52	36,08	22	0,993	100	0,0129	0,991
pH=11	80,64	5,002	542	0,781	100	0,2	0,999

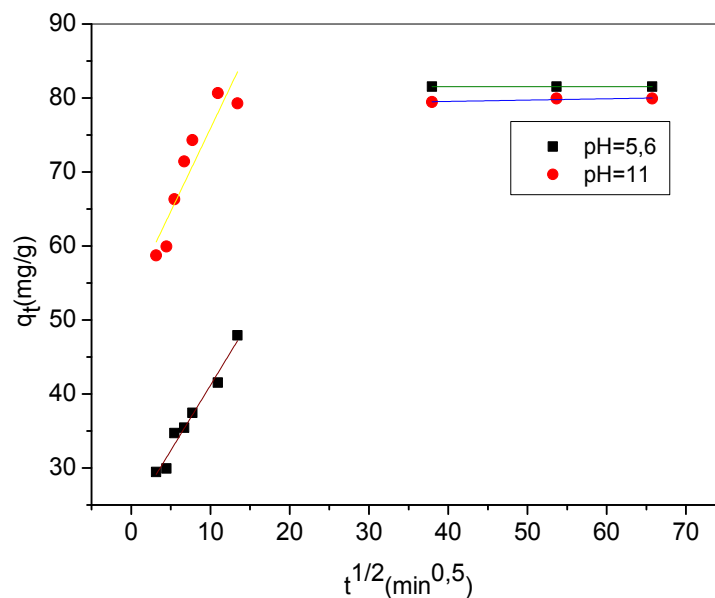


Figure 14: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS à pH= 5,6 (■) et à pH=11 (●), (0,025 g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293 K)

Selon les valeurs du facteur de corrélation, on a choisi le modèle adéquat pour l'étude de la cinétique d'adsorption.

Résultats et discussions

D'après les résultats du tableau, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le modèle le plus adapté à l'adsorption de Bleu de Téton comparativement à le modèle de pseudo premier. Les valeurs des quantités adsorbées calculées sont du même ordre que celles expérimentales.

Tableau 7: Constantes du modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire. 0.03g d'adsorbant, volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L, T=293 K

pH	Diffusion intra-particulaire					
	$K_{id1}(\text{mg/g.min}^{0.5})$	$C_1 (\text{mg/g})$	R_1^2	$K_{id2}(\text{mg/g.min}^{0.5})$	$C_2 (\text{mg/g})$	R_2^2
pH=5.6	0	81,52	/	1,76	23,57	0,966
pH=11	0,0176	78,81	0,625	2,24	53,46	0,838

A partir de ces résultats, un temps d'équilibre de 180 minutes et un pH=11 sont utilisés pour la suite de l'étude.

e. Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption

L'effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination de colorant Bleu de Téton par BAS est représenté sur la figure 15.

Pour une masse de 10mg d'adsorbant BAS, la quantité retenue du colorant Bleu de Téton est de 289 mg/g.

Lorsque la dose de l'adsorbant augmente de 0,01 à 0,1 g, le taux d'adsorption de colorant par BAS augmente de 31,12% à 100%. On a observé que l'adsorption de Bleu de Téton augmentait rapidement en augmentant la quantité d'adsorbant de 0,02 à 0,04 g et légèrement augmenté de 0,04 à 0,075g. Cela peut être simplement attribué à la surface d'adsorbant accrue et la disponibilité de plus de site de sorption. Cependant, la quantité de Bleu de Téton adsorbée (mg/g) a diminué avec l'augmentation de la dose d'adsorbant en raison du grand nombre de sites d'adsorption insaturés.

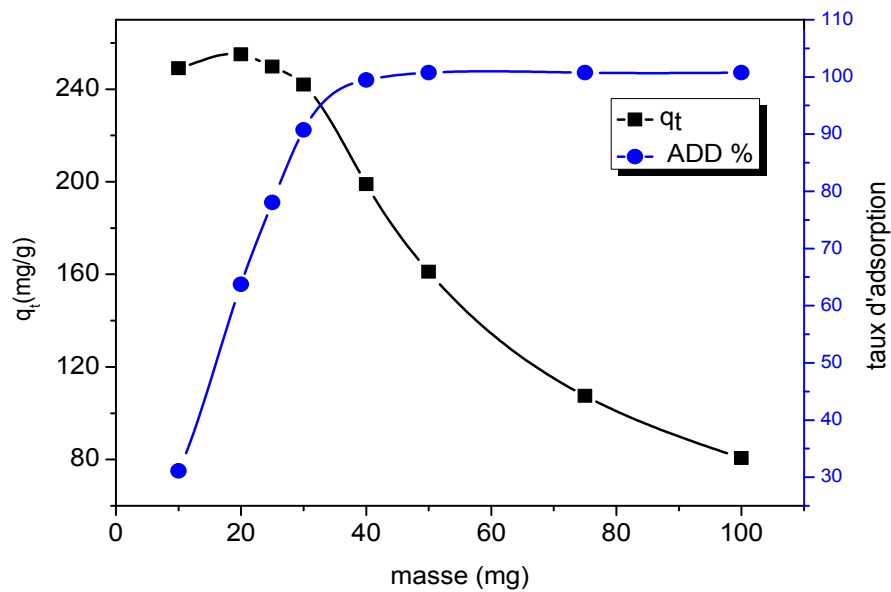


Figure 15: Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de Tèlon (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=50 mg/L à pH=11, temps=180 min, T=293 K)

A vue de cette étude, on a utilisé 0.025 g d'adsorbant pour la suite de l'étude.

f. Effet de la concentration initial du colorant sur l'adsorption :

i. L'isotherme d'adsorption

En général, l'adsorption du colorant dépend de la concentration initiale du colorant. Pour démontrer l'effet de la concentration de Bleu de Tèlon sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorants, elles étaient comprises entre 10 et 500 mg/L (**Figure 16**). A faibles concentrations en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont facilement occupés par les anions SO_3^- qui implique une très grande efficacité d'adsorption

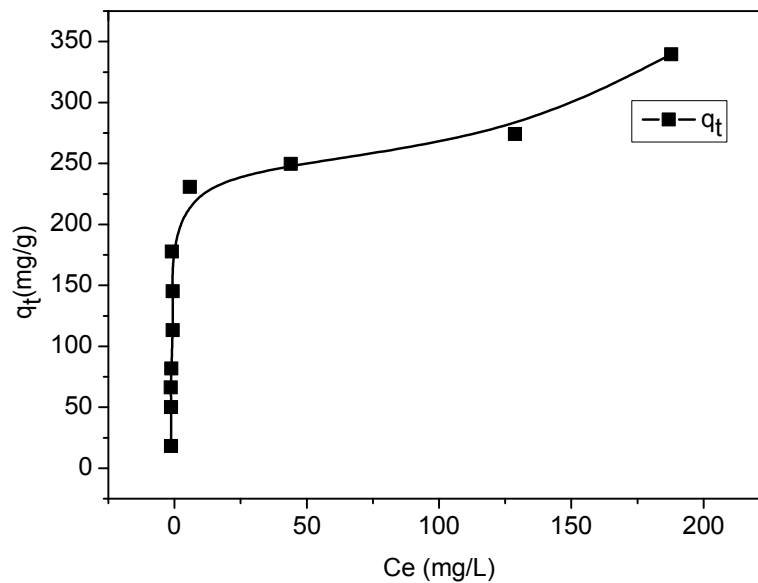


Figure 16: Isotherme d'adsorption de Bleu de Têlon sur la BAS (volume de la solution=40 mL, masse=25 mg à pH= 11, temps= 180 min, T=293 K)

En augmentant la concentration initiale en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.

La **Figure 16** montre un isotherme classique d'adsorption de type L pour le composite BAS selon Gilles et al. Cette isotherme confirme que le composite BAS a une très grande efficacité d'adsorption.

ii. Détermination des constantes

Pour évaluer les résultats de l'adsorption, les formes linéarisées des isothermes d'adsorption du colorant sur La BAS suivant Langmuir, Freundlich et Temkin sont données sur les **Figures 17, 18 et 19**.

iii. Isothermes de Langmuir

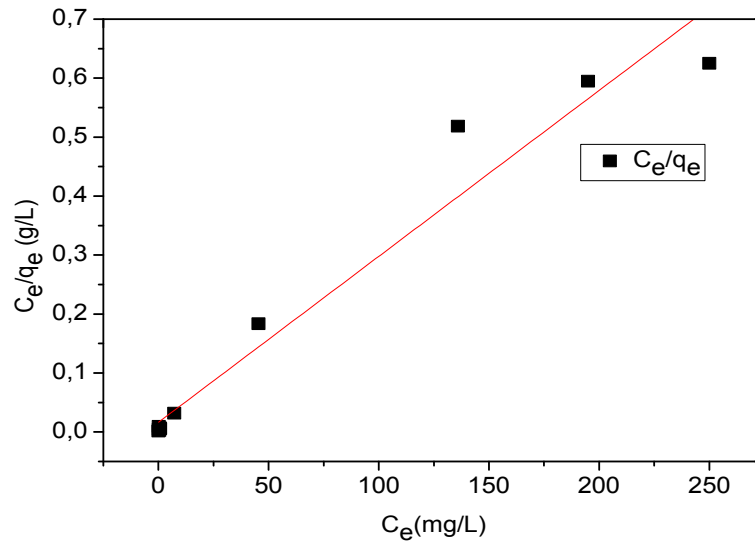


Figure 17: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS selon Langmuir (volume de la solution=40 mL, masse=25 mg à pH= 11, temps=3h, T=293 K)

iv. Isothermes de Freundlich

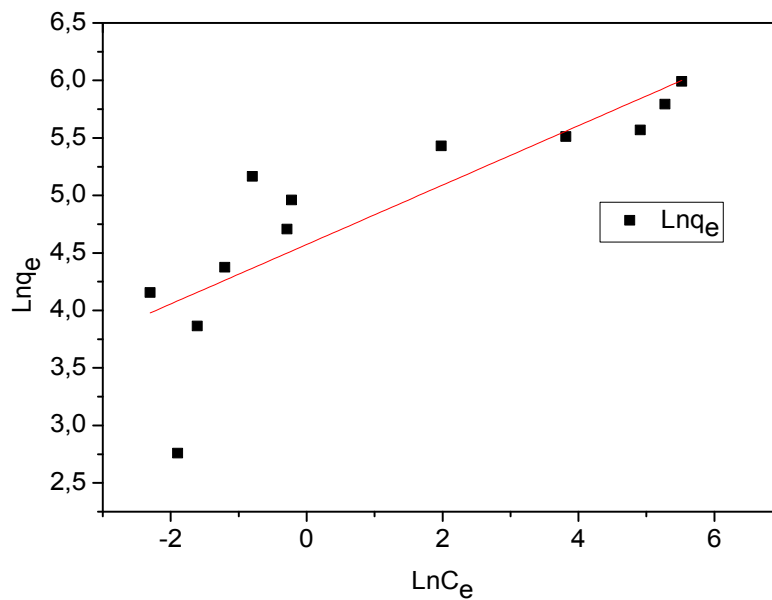


Figure 18 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS selon Freundlich (volume de la solution=40 mL, masse=25 mg à pH= 11, temps=3h, T=293 K)

v. Isotherme de Temkin

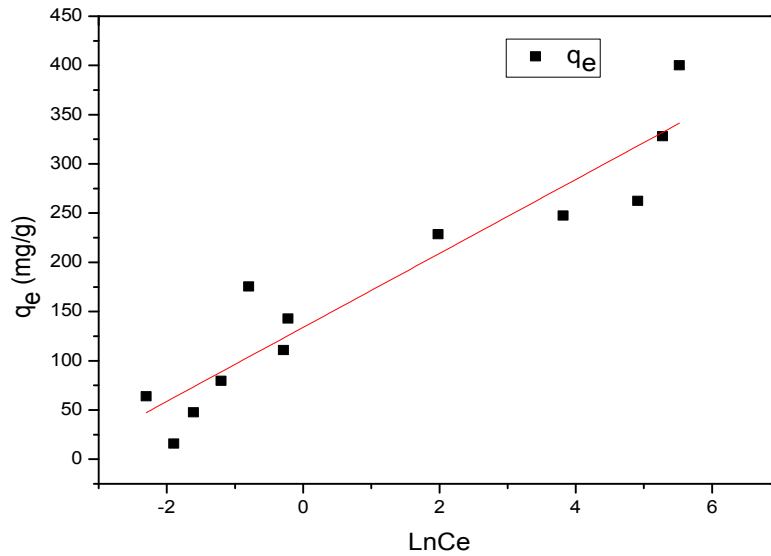


Figure 19 : Linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS selon Temkin (volume de la solution=40 mL, masse=25 mg à pH=11, temps=3 h, T=293 K)

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich et Temkin sont regroupés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Coefficients de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du colorant Bleu de Têlon, (volume de la solution=40 mL, masse d'adsorbant=25 mg à pH= 11, temps= 180 min, T= 293 K).

	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	K _F (L/g)	n	R ²	K _T	B _T (mg/g)	R ²
BAS	500	0,125	0,157	0,958	116,62	4,761	0,823	47,57	34,15	0,884

Pour l'isotherme de Langmuir, la constante R_L nous renseigne sur la qualité de l'adsorption. On remarque que 0 < R_L < 1 ce qui confirme que l'adsorption est favorable sur notre composite BAS.

On remarque aussi que le paramètre « n » du modèle de Freundlich est supérieur à 1 ce qui confirme aussi que l'adsorption est favorable.

Résultats et discussions

Le graphe C_e/q_e en fonction C_e montre que l'adsorption est plus proche du modèle de Langmuir. En utilisant l'isotherme de Langmuir, on a calculé la capacité d'adsorption à l'équilibre, elle est de 500mg/g.

D'après tous ces résultats, on peut conclure que notre composite a une bonne capacité d'adsorption.

g. Effet de température:

En général, de nombreux processus sont affectés par la température. Dans les mêmes conditions, l'influence de température (298-323 K) sur l'efficacité d'élimination de Bleu de Têlon a été étudiée et les résultats sont montrés sur **la figure 20**.

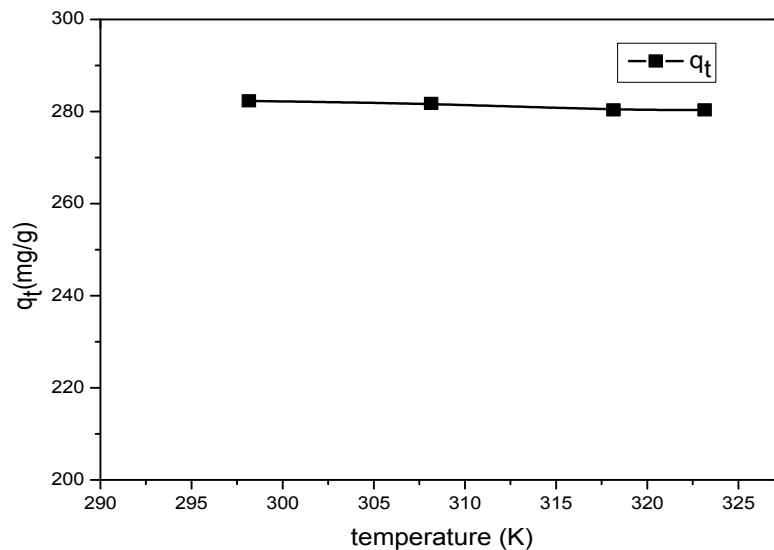


Figure 20: Effet de la température de solution sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de Têlon (volume de la solution=40mL, concentration initiale en colorant=200 mg/L à pH=11, masse=25 mg, temps=180 min)

On remarque que lorsque la température est supérieure à 25°C, on n'a pas d'effet notable sur le processus d'adsorption.

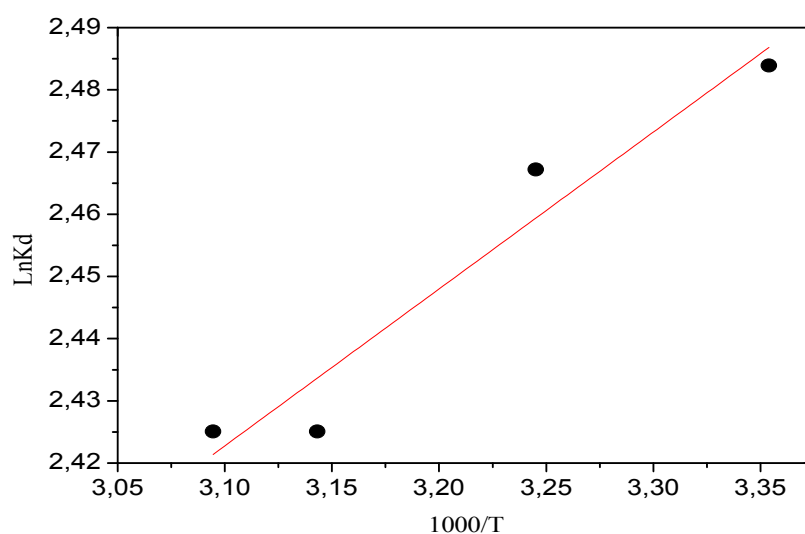


Figure 21: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=200 mg/L, masse=25 mg à pH=11, temps= 180 min)

Nous avons utilisé l'étude thermodynamique pour comprendre les caractéristiques et les mécanismes d'adsorption. Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont résumées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant orange telen sur la BAS (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=200 mg/L, masse=25mg à pH=11, temps=3 h).

	-ΔG (KJ/mol)				ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
	298,15K	308,15K	318,15K	323,15K		
BAS	1,97	2,10	2,24	2,31	2,095	13,64

La valeur positive de ΔH montre que l'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS est un processus endothermique. La faible valeur de cette chaleur (< 40 KJ/mole) montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Les valeurs de ΔG deviennent de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température, ce qui montre que le processus est spontané. La valeurs positive de ΔS , montre que l'adsorption du colorant se fait aléatoirement sur les sites actifs à l'interface solide/liquide.

Ces valeurs nous indiquent que l'adsorption du colorant Bleu de Têlon sur la BAS se fait selon un processus de physisorption qui implique plutôt des interactions électrostatiques ou de type Van Der Waals que des liaisons chimiques.

h. Effet de la force ionique

La force ionique est un paramètre important à étudier dans des expériences d'adsorption car il est bien connu que les eaux usées industrielles contiennent des polluants tels que des sels inorganiques. La disponibilité de ces sels en solution conduit à une force ionique élevée affectant l'ensemble du processus d'adsorption en général.

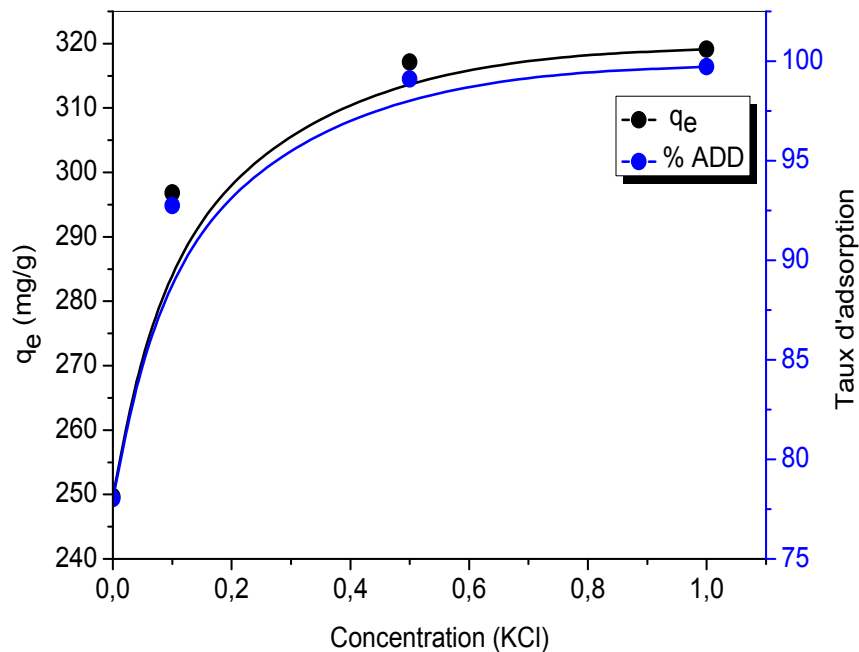


Figure 22: Effet de la force sur la quantité adsorbée du colorant Bleu de Têlon (volume de la solution=40 mL, concentration initiale en colorant=200 mg/L à pH= 11, temps=180 min, masse=25 mg, T=293 K)

On remarque que les quantités retenues sont nettement supérieures en utilisant le chlorure de potassium comme milieu d'échange et cela qu'elle que soit sa concentration.

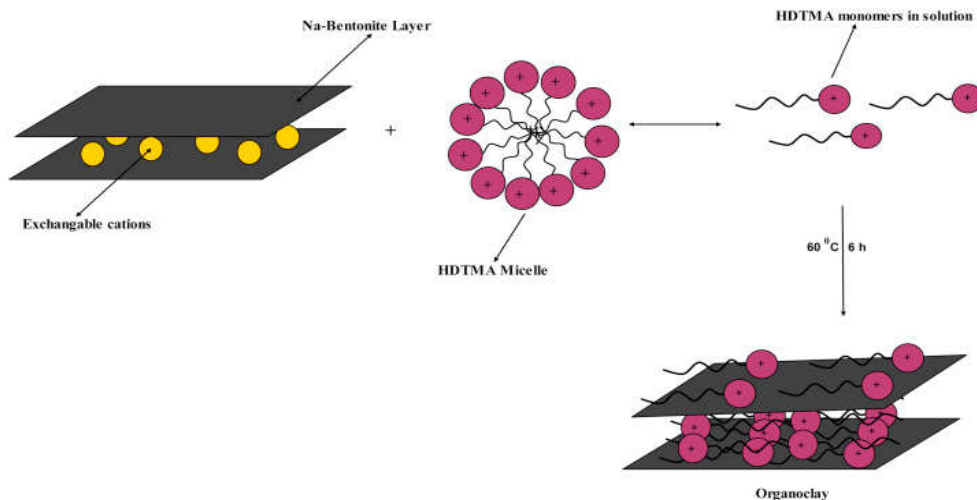
On remarque que au delà d'une concentration en sel=0.5M, la quantité retenue reste constante. L'augmentation de la force ionique dans la solution peut entraîner la compression de la double couche diffuse sur l'adsorbant, facilitant ainsi l'attraction électrostatique et le processus d'adsorption en conséquence [6].

i. Tableau10:tableau comparatif entre l'efficacité de notre adsorbant et d'autres adsorbants

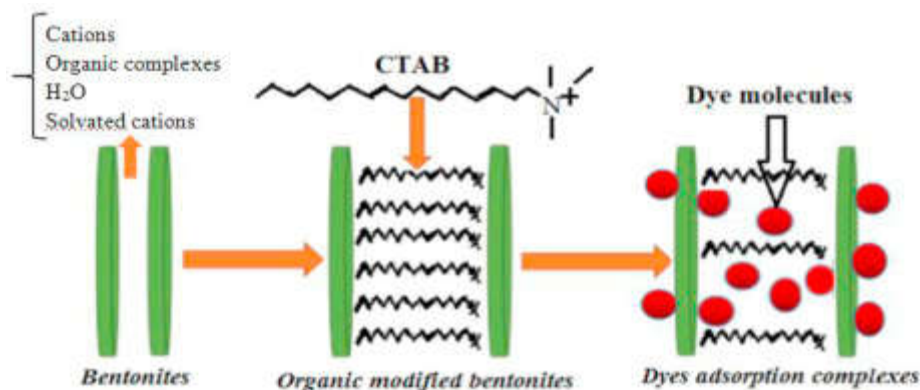
Colorant	Adsorbant	pH	% ADD	q_m (mg/g)	Référence
Acide bleu 62	PPy/MCM-41	2	90	55,55	7
Acide bleu 62	sépiolite calcinée	6	/	32.9	8
Acide bleu 62	Colimanite calcinée	1	/	48.88	9
Acide bleu 62	Composite BAS	11	99	500	La présente étude
		5,6	80	100	

Comme le tableau au dessus montre, le composite BAS a une tres grande efficacite d'adsorption du colorant acide bleu 62 (Bleu de Têlon) à n'importe quel pH par rapport aux d'autres matériaux.

Mécanisme proposé sur la modification de la bentonite sodique par le surfactant HDTMA



Mécanisme proposé sur la rétention de colorant



Références

- [1] [2] Bilge, E. Safa, Ö. Adnan, Ö. Preparation of HDTMA-bentonite: Characterization studies and its adsorption behavior toward dibenzofuran. *Surface and Interface Analysis*. (2010). 42. 1351-1356.
- [3] W, Shen. H, He. J, Zhu. P, Yuan. Y, Ma. X, Liang. Chin Sci Bull. (2009). 54. 265.
- [4] Kheira, C. Zohra, B. Nesrine, T. Ulrich, M. Adsorption Study of Reactive Blue 2 Dye on CTAB-Bentonite in Aqueous Solution. 3rd International Congress on Energy. (2017)
- [5] Zohra, B. Aicha, K. Fatima, S. Nourredine, B. Zoubir, D. Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammoniumbromide. *Chemical Engineering Journal*. (2008). 295–305
- [6] Li, C. Huang, B. Li, C. Chen, X. Huang, Y. In situ formation of nanoscale zero-valent iron on fish-scale-based porous carbon for Cr(VI) adsorption. *Water Sci. Technol.* (2016). 74. 51-62.
- [7] Ehsan, B. Habib Allah, T. Ali, S. Adsorption of acid blue on synthesized polymeric nanocomposites, PPy/MCM-41 and PANi/MCM-41: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. (2018). 55. 296-279.
- [8] Mahir, A. Sermet, C. Özkan, D. Mehmet, D. Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes Pig.* (2005). 65. 251-259.
- [9] Atar, N. Olgun, A. Removal of acid blue 062 on aqueous solution using calcinated colemanite ore waste. *Journal of Hazardous Materials*. (2007). 149. 171-179.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre objectif principal dans cette étude est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau composite à base d'argile, et son application dans l'adsorption de colorant Bleu de Têlon.

Dans un premier temps, l'argile naturelle a été utilisée comme argile de base pour la synthèse d'organo-argiles avec un surfactant à chaîne alkyle (bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium - HDTMA Br). Ce nouveau matériau a été caractérisé en utilisant le XRD; FTIR; ATG-ATD.

L'analyse FTIR montre qu'il y a une modification par l'apparition de nouvelles bandes d'absorbance relatives aux groupements alkyles de surfactant.

L'analyse XRD donne une augmentation de la distance inter-foliaire de 11Å pour l'argile sodique à 17.86Å pour l'organo-argile.

L'analyse ATG-ATD montre une perte de masse environ de 20% pour une température de 135°C -520°C, ce qui est expliqué par la présence de surfactant dans la structure de l'argile.

Ces résultats nous ont permis de conclure que le surfactant est bien intercalé dans les feuillets d'argile.

Le point de zéro charge pH_{PZC} montre que le composite BAS est chargé positivement en milieu acide et négativement en milieu basique. Le test d'adsorption du colorant Bleu de Têlon nous a permis de supposer qu'il s'agit bien d'une adsorption physique par des interactions hydrophobes ou des liaisons par pont d'hydrogène.

L'influence de divers paramètres, tels que le temps de contact adsorbant/colorant, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en colorant, la température et la force ionique en solution a été évaluée sur l'adsorption du colorant.

Les cinétiques d'adsorption de colorants sur l'adsorbant BAS ont montré que :

- Le composite BAS est très utile pour l'adsorption de colorant Bleu de Têlon.
- La quantité retenue augmente rapidement dès les 15 premières minutes de contact adsorbant/colorant.
- La BA ne peut être efficace à l'adsorption de colorant Bleu de Têlon que pour des pH très acide (inférieur à 2,5).
- 120 minutes est un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- Le modèle de pseudo second ordre est le modèle cinétique d'adsorption de colorant Bleu de Têlon sur le composite BAS à différents pH.

Conclusion générale

Une masse de 25mg d'adsorbants est suffisante pour une bonne efficacité d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption a été établie pour des concentrations initiales en colorant variant de 10 à 500 mg/L. Il nous a permis d'estimer la quantité maximale et le type d'isotherme. L'adsorption suit une isotherme de type L.

Les linéarisations suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich et de Temkin ont été réalisées. Le modèle de Langmuir reste le plus adapté dans le cas de l'adsorption du colorant Bleu de Téton pour notre adsorbant.

La quantité retenue maximale obtenue pour notre composite était 500 mg/g.

La température n'a aucun effet sur le processus d'adsorption dans notre étude, la valeur du ΔH était inférieure à 40KJoule/mol, ce qui confirme qu'il s'agait bien d'une adsorption physique.

La présence de sel fait augmenter l'efficacité d'adsorption de colorant Bleu de Téton sur le composite BAS.

Les résultats obtenus ont montré que le HDTMA-bentonite, en tant qu'adsorbant à faible coût, écologique, non toxique et de grande capacité vis-à-vis d'autres adsorbants, peut être utilisé comme une option efficace pour l'adsorption du colorant Bleu de Téton à partir de milieux aqueux.

ملخص

الاعمال المنجزة تصف امتزاز صبغة طيلون الازرق باستعمال مادة، BAS ,BA محضرة من الطين والفاعل السطحي HDTMA. النتائج أظهرت أن الروافد المركبة من HDTMA والطين في مادة BAS تمتص عدد اكبر من جزيئات صبغة طيلون الازرق، مقارنة مع الطين في غياب HDTMA .

زمن توازن الامتزاز لصبغة الطيلون الازرق على الطين والرافد هو 120 دقيقة.

حركية الامتزاز تخضع لنموذج Langmuir بالنسبة لكل الامتزازات.

الكميات القصوى للامتزاز بالنسبة لمادة BAS تحت درجة حرارة °K 293 و درجة حموضة (pH=11) هي 500 مغ/غ .

دراسة تأثير درجة الحرارة على الامتزاز أظهرت أن التفاعل ماص للحرارة مع عدم ترتيب في الوسط. قيمة الطاقة الحرة أظهرت أن نوعية الامتزاز هي فيزيائية.

وفقا لنتائج هذه الدراسة ، يمكن اعتبار BAS كخيار منخفض التكلفة ، وصديق للبيئة ، وفعال للغاية لامتزاز صبغة طيلون الازرق من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: طين، HDTMA، امتزاز ، صبغة طيلون الازرق.

Résumé

Le présent travail décrit l'adsorption du colorant Bleu de Téton sur le composite (BAS) préparés à base de la bentonite sodique (BA) et de surfactant (HDTMA). Les résultats montrent que le composite fixe plus de molécules de colorant Bleu de Téton que la bentonite sodique seule. Le temps d'équilibre de l'adsorption de Bleu de Téton sur le composite est de 120 minutes à pH=11.

La cinétique d'adsorption du colorant suit le modèle de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Langmuir.

La capacité d'adsorption de composite BAS à 293K et à pH=11 était de 500mg/g.

L'étude de l'effet de la température sur le taux d'adsorption indique que la réaction est endothermique avec un désordre du milieu. Les valeurs de l'énergie libre montrent que la nature de l'adsorption est de type physisorption.

Selon les résultats de cette étude, le composite BAS peut être considéré comme une option peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et très efficace pour la sorption du colorant Bleu de Téton à partir de solutions aqueuses.

Mots clés: Matériaux, bentonite sodique, HDTMA, adsorption, colorant Bleu de Téton.

Abstract

The present work describe the adsorption of dye telon Blue on the material (BAS) based on sodium bentonite (BA) and the surfactant (HDTMA). The results show that the composite fixed more Telon Blue dye molecules than sodium bentonite. The Telon Blue dye adsorption equilibrium time composite is 120 minutes at pH=11.

The kinetic of dye adsorption follows the pseudo second order model and the adsorption isotherm is very well described by the Langmuir model for the adsorbent.

The adsorption capacities of the composite at 293 K and pH=11 is 500 mg / g.

The study of the effect of temperature on the adsorption rate indicates that the reaction is endothermic with medium disorder. The values of the free energy show that the nature of the adsorption is physisorption.

According to the results of this study, the composite BAS can be considered as a low-cost, eco-friendly, and highly effective option for the sorption of Telon Blue dye from aqueous solutions.

Keys words: Materials, sodium bentonite, HDTMA, adsorption, Telon Blue dye.