



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Par :

Mr BENBEKHTi Kamal
Mr SI ALI Abdeljalil

Sur le thème

Adsorption des colorants textiles par l'argile de sebiate (Ain Témouchent) naturelle et modifiée

Soutenu publiquement le 08 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr GUENFOUD Fouad	M.C.A	Université de Tlemcen	Président
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr EL OUCHEDI Mohamed	M.A.B	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme LANSARI Imane	M.A.B	Université de Tlemcen	Examinatrice

Remerciements

Avant tout, on remercie "Allah" tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de chimie inorganique et environnement

"LCIE" de l'université Abou Bakr BELKAID sous la direction de monsieur

BENGUELLA Belkacem, professeur à l'université de Tlemcen.

Nos sincères remerciements s'adressent à Mr BENGUELLA Belkacem, d'avoir accepté de nous

encadrer, pour avoir dirigé ce travail ainsi que pour sa patience, ses conseils et ses

encouragements durant cette réalisation.

Nos remerciements aussi aux jurés Mr le maitre de conférence (A) GUENFOUD Fouad,

Mr le docteur EL OUCHEDI Mohamed et Mme la doctorante LANSARI Imane pour avoir

accepté de juger ce travail et pour le temps qu'ils nous ont accordé.

Par ailleurs, on exprime notre vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire

LCIE qui ont fortement contribué à notre formation.

Nous remercions également tous les collègues de la promotion, et plus particulièrement

l'ingénieur de laboratoire Monsieur Mohammed BOUZIANI.

Enfin, Notre plus profonde reconnaissance s'adresse à nos chers parents pour leurs prières,

Leurs encouragements et toute la confiance qu'ils nous ont toujours témoignée.

Dédicace

A ma mère :

A l'être la plus chère de ma vie, ma mère attentive, ma première éducatrice et enseignante, symbole de dévouement et de persévérance, généreuse qui a consacré toute sa vie pour ma formation.

A mon père :

Qui n'a jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A ma chère femme :

Qui n'a pas cessé de m'aider et me soutenir tous le long de mes Études.

A mes filles et mon fils:

Symboles de continuité et de fierté pour leurs encouragements Constants durant toutes ces années.

A mes frères et sœurs:

Pour leur dévouement. Leur compréhension et leur grande tendresse qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, m'ont consacré beaucoup de temps et disponibilité et qui par leur soutien, leur conseil et leur amour.

A toutes **mes amies** de la promotion 2023-2024 chimie Environnement et exceptionnellement à mon binôme ABDALJALIL à qui je souhaite bonne chance pour ces futurs projets.

KAMAL

Dédicace

Je dédie cet humble travail à :

Mes très **chers parents** qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études.

A mes **chers frères**, pour leur appui et leur encouragement.

et leur soutien moral, A toute ma famille.

A toutes mes amies de la promotion 2023-2024 chimie Environnement et
exceptionnellement à mon binôme **Kamel** à qui je souhaite bonne chance pour ces futurs
projets

À tous ceux qui ont cru en moi, m'ont soutenu et

Encouragé tout au long de ce parcours.

Votre confiance et votre soutien ont été ma force motrice. Merci infiniment

Abdeldjalil

SOMMAIRE

Remerciement	i
Dédicace	ii
Dédicace	iii
SOMMAIRE	iv
Liste Des Figures.....	vii
Liste Des Tableaux.....	ix
Liste Des Abréviations	x
Introduction Générale:	1
Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	2
I. Généralités sur l'argile :.....	3
I.1 Définitions :	3
I.2 Classification des minéraux argileux:	4
I.3 Structure des argiles :	5
I.4 Formation des argiles:	6
I.5 Propriétés des argiles:.....	6
I.6 Utilisations des argiles:	7
II. Généralités sur les colorants :.....	8
II.1 Définition du colorant :	8
II.2 Classification des colorants :	9
II.2.a Classification chimique	9
II.2.b. Classification tinctoriale:.....	11
II.3. Utilisations et applications des colorants:.....	12
II.4.Danger et toxicité des colorants :	12
II.4.a.Les dangers évidents :	12
II.4.b.Les dangers à long terme :.....	13
III. ADSORPTION	13
III.1 - Introduction	13
III.2 - Types d'adsorption:.....	13
III.2.1- Adsorption physique (ou physisorption):	13
III.2.2- Adsorption chimique (ou chimisorption):	14
III.3- Différents types d'adsorbants:.....	15

III.4 - Domaine d'application de l'adsorption:	15
III.5. Cinétique d'adsorption :	15
III.6. Thermodynamique d'adsorption :	16
III.7. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption :	16
III.8. Description du mécanisme d'adsorption :	17
III.9. Isothermes d'adsorption :	17
Chapitre II: Matériels Et Méthodes	19
I. Introduction :	20
II. Matériels :	20
III. Adsorbant :	21
IV. L'adsorbat :	22
V. Caractérisation de l'argile brute :	23
V.1 Spectrophotométrie UV-visible :	23
V.2 Analyse par spectroscopie FT-IR :	24
V.3 Analyse de diffraction des rayons X :	25
VI. Préparation des solutions :	25
VII. Etude de l'adsorption :	26
VII.1 Effet du temps de contact :	26
VII.2 Effet du pH :	27
VII.3 Effet de masse :	27
VII.4 Effet de température :	27
VIII. Activation chimique de l'argile par le dioxyde de titane (250g) :	28
IX. Effet du temps de contact de bémacide rouge sur l'argile modifié.....	29
Chapitre: III Résultats & Discussions.....	30
I. Introduction :	31
II. détermination des paramètres spectrophotométrie des colorants :	31
II.1 détermination de la longueur d'onde maximale des deux colorants :	31
II.2 courbe d'étalonnage :	32
II.2.1 bémacide rouge :	32
II.2.2 bémacide jaune :	33
III. Caractérisation des matériaux :	34
III.1 Spectroscopie infra-rouge:	34
III.2 Diffraction du rayon X:	35

IV. Etude cinétique de l'adsorption du colorant sur l'argile brute :.....	35
IV.1 Effet de contact :.....	35
V. Effet des paramètres :.....	36
V.1 Effet du pH :	36
V.2 Effet de la masse :.....	38
V. 3 Effet de la température :	39
VI. Adsorption de colorant sur l'argile modifié :.....	39
VII. Spectre infra rouge de l'argile modifié par pontage :.....	40
VIII. Diffraction des rayons x de l'argile modifié par pontage :.....	41
Conclusion Générale :.....	43
Perspectives:	45
Références Bibliographiques :	47

Liste Des Figures

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I. 1: La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si ⁴⁺ entourés de quatre anions O ⁻² aux sommets.....	5
Figure I. 2: La couche octaédrique est constituée d'Al ³⁺ , généralement, entourés de six hydroxyles OH.....	6
Figure I. 3 : <i>Structure chimiques des colorants azoïques</i>	9
Figure I. 4 : Structure de l'anthraquinone	9
Figure I. 5 : Structure du triphénylméthane.....	10
Figure I. 6: Structure des colorants phtalocyanines.....	10
Figure I. 7: Structure des colorants xanthènes.....	10
Figure I. 8: Structure des colorants indigoïdes	11
Figure I. 9 : Structure de l'ortho nitrophénol.	11
Figure I. 10: Schéma de l'adsorption physique [43].	14
Figure I. 11: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface.	17
Figure I. 12: Types des isothermes d'adsorption [55].	18

Chapitre II: Matériels Et Méthodes

Figure II. 1: La carte géographique de la wilaya d'Ain Témouchent.....	21
Figure II. 2: L'argile brute de Sebiate	22
Figure II. 3 : colorant bémacide rouge	22
Figure II. 4 : colorant bémacide jaune.....	22
Figure II. 5: La spectroscopie infrarouge utilisée.....	24
Figure II. 6: le diffractogramme utilisé	25
Figure II. 7: Les étapes de l'étude d'adsorption du bémacide rouge ou jaune.	26
Figure II. 8: Modification chimique de l'argile brute.....	28

Chapitre: III Résultats & Discussions

Figure III. 1 : Détermination de la longueur d'onde maximale du bémacide rouge.	31
Figure III. 2: Détermination de la longueur d'onde maximale du bémacide jaune.....	32
Figure III. 3: la courbe d'étalonnage du bémacide rouge.....	33
Figure III. 4: la courbe d'étalonnage du bémacide jaune.	33
Figure III. 5: Spectre FTIR de l'argile brute.	34

Figure III. 6: Diffractogramme des rayons X de l'argile brute.	35
Figure III. 7 : étude cinétique bémacide jaune	36
Figure III. 8 : étude cinétique bémacide rouge.....	36
Figure III. 9: effet de pH de Bémacide Rouge	37
Figure III. 10 : effet de pH de Bémacide jaune	37
Figure III. 11: spectre infrarouge a pH=2 du bémacide jaune.....	37
Figure III. 12: changement de la longueur d'onde maximale du bémacide jaune.....	38
Figure III. 13: effet de masse du Bémacide jaune	38
Figure III. 14: Effet de masse du bémacide rouge.....	38
Figure III. 15: effet de température du bémacide jaune	39
Figure III. 16 : effet de température du bémacide rouge	39
Figure III. 17: Cinétique d'adsorption du bémacide rouge avec l'argile modifiée par pontage.....	40
Figure III. 18: Le spectre FTIR de l'argile modifié par pontage.	40
Figure III. 19: Diffractogramme des rayons X de l'argile modifié par pontage.....	41

Liste Des Tableaux

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1: La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[9]	5
Tableau I. 2: Les principales utilisations de l'argile.....	7
Tableau I. 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classé par intensité 19-20].	8
Tableau I. 4: Différences entre physisorption et chimisorption [45, 46].....	14

Chapitre: III Résultats & Discussions

Tableau III. 1 : longueur d'onde maximal des deux colorants	32
Tableau III. 2: Valeurs d'absorbance pour le colorant bémacide rouge.....	32
Tableau III. 3: Valeurs d'absorbance pour le colorant bémacide jaune	33
Tableau III. 4 : Les principales bandes d'absorption Infra-rouge de l'argile brute.....	34
Tableau III. 5 : Les principales bandes d'absorption Infra-rouge de l'argile modifié.....	41

Liste Des Abréviations

T : Température en °K..

C₀ : Concentration initiale en ppm.

C_e : Concentration à l'équilibre en ppm.

g : Gramme.

mg : Milligramme.

ppm : Parties par million (mg/L).

pH : Potentiel d'hydrogène.

t : Temps (min).

mL : Millilitres.

q_t : Quantité adsorbée au temps t.

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg d'adsorbat /g d'adsorbant.

ΔH : Variation d'enthalpie.

ΔS : Variation d'entropie.

ΔG : Variation d'enthalpie libre.

C.E.C : Capacité D'Echange Cationique.

M.E.B : Microscopie Electronique a Balayage.

B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller.

Introduction Générale

Introduction Générale:

La vie sur Terre trouve ses origines dans l'eau, pourtant, les activités humaines telles que l'industrie, l'urbanisation et l'agriculture ont engendré sa pollution. Un exemple frappant est la décharge directe dans les milieux aquatiques des teintures synthétiques utilisées dans l'industrie textile, sans aucun traitement préalable. Face à cette menace grandissante pour l'environnement, d'importants travaux de dépollution ont été entrepris au cours des dernières années.

Parmi les diverses techniques élaborées, l'adsorption se démarque comme la méthode la plus largement utilisée [1].

Donc ce chapitre, consiste une étude bibliographique sur les argiles (leur formation, structure et leur application), et la connaissance des polluants précisément les colorants textiles, et enfin l'adsorption, leur types, et les principales facteurs influence sur l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Chapitre I :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur l'argile :**I.1 Définitions :**

Il existe plusieurs définitions liées à l'argile, dont les suivantes:

Le mot argile provient du grec "argilos" qui veut dire blanc, ou du latin "argilla", il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom [2].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [3].

Les argiles sont des matériaux de décomposition des roches sédimentaires, par une dégradation mécanique et physique puis altération chimique. Ces altérations physico-chimiques des roches proviennent sous l'effet de la variation de la température, et surtout au contact avec l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Ces conditions dans lesquelles cette dégradation a lieu, explique la grande diversité des argiles [4,5].

Ces dernières années, de nombreux laboratoires à travers le monde ont manifesté un intérêt croissant pour l'étude des argiles, cela s'explique par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferri-fères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .

* Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

* Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.

* Matières organiques[6].

I.2 Classification des minéraux argileux:

Les recherches menées par l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) entre 1966 et 1972 [7], suivies par les études ultérieures de Pédro[8], ont débouché sur une classification des argiles (référéncée dans le Tableau 1), fondée sur l'évaluation de critères spécifiques tels que la structure et l'épaisseur du feuillet, permettant ainsi de distinguer quatre groupes distincts:

❖ Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série Te.Oc) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.

❖ Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série Te.Oc.Te) : appelés

aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :

a) Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d = 10 \text{ \AA}$ avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.

b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d=15 \text{ \AA}$.

❖ Les minéraux de type 2.1.1 (feuillet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc) : appelés aussi série à 14 Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite $d= 14 \text{ \AA}$.

❖ Minéraux interstratifiés: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

Tableau I. 1: La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[9]

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T ↑ H ₂ O , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

I.3 Structure des argiles :

Les particules d'argile sont composées d'une superposition de feuilles, résultant de l'association de deux structures fondamentales. Ces feuilles se forment par la disposition côte à côte de couches structurales tétraédriques, constituées de silice, et de couches octaédriques, principalement composées d'aluminium. Ces couches structurales, à leur tour, se construisent par l'assemblage d'unités fondamentales, organisées en une disposition hexagonale ou compacte d'ions ou d'hydroxydes [10].

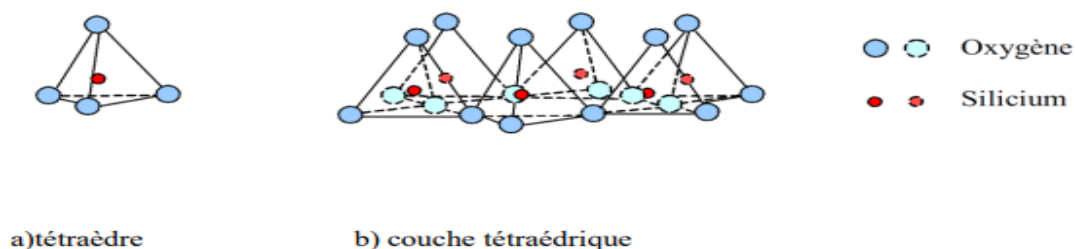


Figure I. 1: La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si⁴⁺ entourés de quatre anions O⁻² aux sommets.

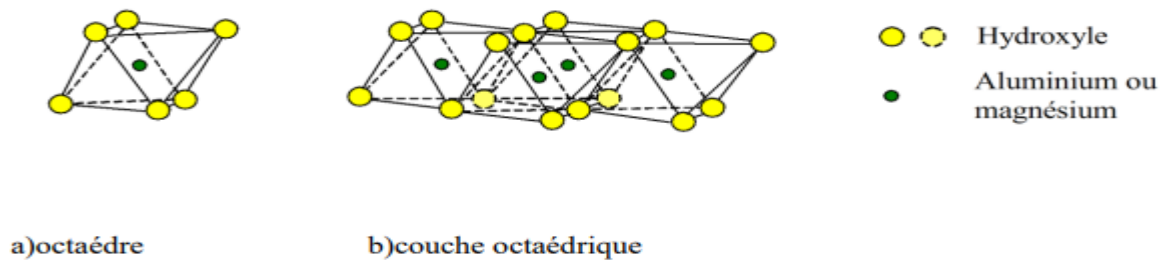


Figure I. 2: La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH

I.4 Formation des argiles:

Les argiles sont le résultat de la décomposition des roches, un processus comprenant une altération physique due aux variations de température et, plus significativement, une altération chimique résultant du contact avec l'eau. Cette réaction conduit à la fragmentation en particules très fines. La variété des conditions environnementales et le stade d'avancement de cette décomposition expliquent la grande diversité des argiles que l'on observe [11]

I.5 Propriétés des argiles:

Les argiles présentent diverses caractéristiques [12,13,14] :

- Leur petite taille leur confère une réactivité chimique et physique élevée, ainsi qu'une surface de contact considérable.
- Appartenant à la famille des phyllosilicates, les argiles sont des minéraux alumino-silicatés, leur unité de base étant le feuillet.
- La présence de sels minéraux rend les argiles très sensibles aux molécules polaires de l'eau, se traduisant par des variations telles que le gonflement, le retrait et des changements dans leurs propriétés mécaniques.
- Les argiles présentent des propriétés chimiques similaires à celles d'un fluide hydratant.

I.6 Utilisations des argiles:

Le Tableau (I-2) met en évidence la pertinence des argiles et leur large utilisation dans divers secteurs [15].

Tableau I. 2: Les principales utilisations de l’argile.

Secteurs d’utilisation	Exemple d’application
Industrie alimentaire	<input type="checkbox"/> clarification et purification des vins. <input type="checkbox"/> Décoloration des huiles. <input type="checkbox"/> Filtration des bières
Industrie de forage	<input type="checkbox"/> Liant et enrobage du forage. <input type="checkbox"/> Ingrédient minéral du forage
Industries pharmaceutiques et cosmétiques	<input type="checkbox"/> Liant des pommades. <input type="checkbox"/> Adsorbant de matières pharmaceutiques
Industrie des colorants	<input type="checkbox"/> Vernis et lutte thixotropie
Industrie chimique	<input type="checkbox"/> Support des pesticides
Industrie	<input type="checkbox"/> Décoloration des effluents de l’industrie textile
Engrais	<input type="checkbox"/> Additif d’engrais
Production végétale	<input type="checkbox"/> Amélioration du rendement de sol
Industrie de papier	<input type="checkbox"/> Papier pour impression et production spéciale.
Péto chimie	<input type="checkbox"/> Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. <input type="checkbox"/> Dessiccation des gaz et des vapeurs
Matériau de construction	<input type="checkbox"/> Ingrédient du ciment.

II. Généralités sur les colorants :

II.1 Définition du colorant :

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, peinture, aliment...) et de changer sa couleur.

En 1858 fut la découverte par hasard de la première matière colorante synthétique par William Henry Perkin, qui, pour soigner la malaria, a essayé de synthétiser la quinine artificielle en utilisant l'allyltoluidine et a réussi à produire l'aniline qui est un colorant basique [16].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. En effet, cette substance possède des groupements chromophores et auxochromes qui lui confèrent la couleur et permettent sa fixation respectivement [17].

Les groupements auxochromes travaillent pour augmenter l'intensité de l'absorption et donc de la couleur. En effet l'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [18].

Tableau I. 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classé par intensité [19-20].

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

II.2 Classification des colorants :

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique plus précisément de la nature des groupements chromophores (classification chimique) et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, ect ...) et de la couleur qui dépend à son tour aux groupements auxochromes (classification tinctoriale).

II.2.a Classification chimique

Les colorants azoïques :

Le chromophore des colorants azoïques est représenté par le groupe $-N=N-$. P. Griess a découvert ce chromophore en 1858. On distingue les molécules mono-azoïques, bis-azoïques et poly-azoïques en fonction du nombre de chromophore azo trouvés dans la molécule. Ces couleurs est généralement produit par diazotation des amines aromatiques et par réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ce sont ces réactions qui ont permis le développement considérable de la classe des colorants azoïques, qui comprend plus de 1000 produits commercialisés et représente environ 50 % environ de la production mondiale de colorants [21-22].

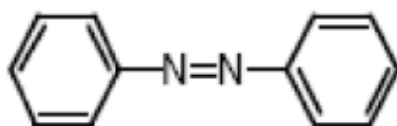


Figure I. 3 : Structure chimiques des colorants azoïques

Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. . Leur formule générale dérivée de l'anthracène prouve que le chromophorme est un noyauquinonique sur lequel on trouve les groupe amino ou hydroxyes.

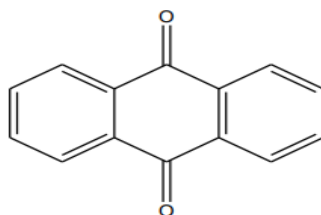
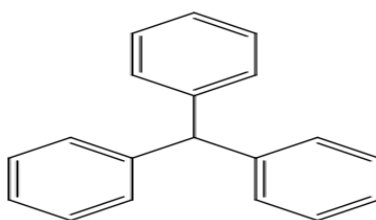


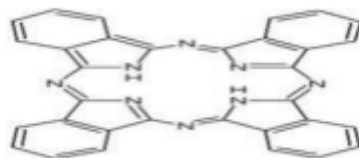
Figure I. 4 : Structure de l'anthraquinone

Les colorants triphénylméthane :

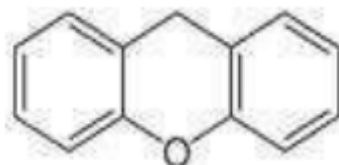
Un dérivé du méthane est le triphénylméthane. Il est composé de trois cycles liés à un carbone principal. Les colorants triphénylméthane sont les colorants synthétiques les plus populaires antique. Ces colorants peuvent couvrir la totalité de la gamme de nuances et sont intenses, ce qui leur permet de conserver une certaine valeur commerciale, bien qu'ils soient actuellement moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques [23].

**Figure I. 5 :** Structure du triphénylméthane**Les phtalocyanines :**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

**Figure I. 6:** Structure des colorants phtalocyanines**Les colorants xanthènes:**

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques à un intense fluorescence .

**Figure I. 7:** Structure des colorants xanthènes.

Les colorants indigoïdes:

Les colorants indigoïdes dérivent de l'indigo, Ils sont utilisés comme colorants en textile, en additifs en produits pharmaceutique et en confiserie et dans les diagnostics médicaux [24].

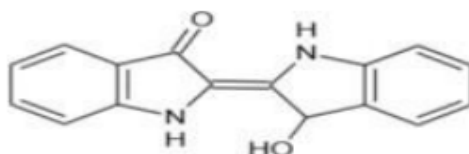


Figure I. 8: Structure des colorants indigoïdes

les colorants nitrés :

Ces colorants sont très encens et limités en nombre, a prix modéré, caractérisés dans leur structure par la présence du groupe nitro (-NO₂) en position ortho a un groupe électro-donneur (groupe aminé ou hydroxyle), ces colorants ont un faible intérêt industriel, sont en général des complexe dérivés de nitrosophenole [25].

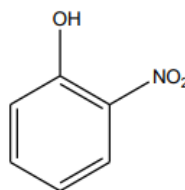


Figure I. 9 : Structure de l'ortho nitrophénol.

II.2.b. Classification tinctoriale:

Les différentes classes tinctoriales des colorants se définissent par leurs auxochromes.

Colorants acides ou anioniques :

Ce type est soluble dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, La fonction acide est la fonction responsable de la solubilité, elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

Colorants basiques ou cationiques :

Ils ont une bonne affinité dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [26].

Les colorants de cuve:

En raison de leur résistance aux agents de dégradation, ils sont utilisés pour la teinture des vêtements jean.

Les colorants à mordants:

Ces colorants ont un ligand fonctionnel qui peut réagir avec des métaux tels que le cuivre et le cobalt pour créer divers complexes colorés.

Les colorants dispersés:

Ils sont non ioniques et très peu solubles dans l'eau. En règle générale, ces colorants sont composés de nitrosés, d'azoïques, de métallifères ou d'antraquinoniques.

Les colorants directs:

En eau soluble, anionique, avec une grande affinité et une grande variété de couleurs. Ils sont abordables et faciles à utiliser.

II.3. Utilisations et applications des colorants:

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

Dans les secteurs du textile, de la fourrure, du cuir (textile pour la mode, la décoration intérieure, le transport, le textile médical...) ; des matériaux plastiques

Les pigments sont utilisés dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire. Dans diverses industries, les carburants et les huiles sont utilisés. Dans le domaine de l'imprimerie (encre, papier).

II.4. Danger et toxicité des colorants :

Les colorants sont toxiques du fait de la présence de groupement de cyanures, de phtalogènes, des sels de baryum et de plomb dans leur molécule. Leur rejet dans les affluents menace l'environnement et nécessite des études sérieuses dont le but est de les éliminer de l'environnement [27].

II.4.a. Les dangers évidents :

- ❖ La couleur, l'odeur et la turbidité sont provoquées par l'accumulation de matières colorantes dans l'eau, à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L [28].
- ❖ La sous-oxygénation et l'eutrophisation [29-30].

- ❖ L'arrêt de la photosynthèse et la perturbation des mécanismes naturels [31].

II.4.b. Les dangers à long terme :

- ❖ La persistance et la bioaccumulation en raison de leurs poids moléculaires élevés et de leurs structures complexes [32].
- ❖ la formation de sous-produits de chloration qui contribuent au développement du cancer des poumons, des reins, du foie et de la peau [33-34].

III. ADSORPTION

III.1 - Introduction

L'adsorption représente un phénomène physico-chimique à l'interface, observé entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. Elle se produit entre l'adsorbant (le solide) et l'adsorbat (le soluté). L'adsorption s'avère être une méthode physique de séparation de mélanges, permettant l'élimination d'une substance d'une phase vers une autre [35].

En termes qualitatifs, il s'agit du transfert de l'espèce chimique de son état dissous, soit en phase liquide ou gazeuse, vers un état adsorbé à la surface du solide [36]. Ce passage implique l'existence d'interactions plus ou moins intenses entre le soluté et la surface du solide, impliquant des énergies de nature variable selon ces interactions [37]. La désorption, processus inverse de l'adsorption, est également mentionnée [38].

D'un point de vue quantitatif, l'adsorption se définit par une concentration de surface [39]. Ce phénomène implique une compétition entre les molécules de soluté et celles du solvant, entraînant des interactions physiques et/ou chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, sans altération de la composition chimique de l'adsorbant. De plus, l'adsorption se traduit par la réduction de la concentration du soluté en solution, conformément à [40].

III.2 - Types d'adsorption:

En fonction de l'intensité des énergies impliquées entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces à l'origine du phénomène d'adsorption se distinguent par leur nature physique ou chimique, donnant lieu à deux types principaux : la physisorption, relevant des forces physiques, et la chimisorption, relevant des interactions chimiques [41].

III.2.1- Adsorption physique (ou physisorption):

La physisorption, ou adsorption physique, implique des interactions très faibles entre les entités moléculaires, telles que les forces d'attraction de Van der Waals et les interactions

électrostatiques de polarisation. Ce processus est réversible et peu spécifique. La physisorption se caractérise par sa rapidité, et elle est généralement restreinte par les phénomènes de diffusion [42].

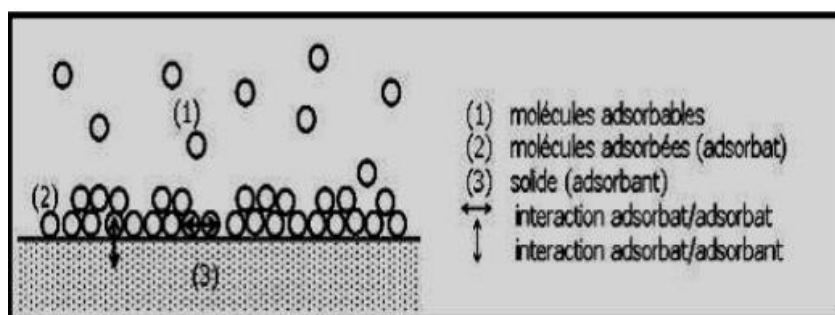


Figure I. 10: Schéma de l'adsorption physique [43].

III.2.2- Adsorption chimique (ou chimisorption):

C'est le résultat d'interactions chimiques entre les molécules adsorbantes sur la surface solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique entraînent un échange ou une mise en commun d'électrons, provoquant ainsi la perte d'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce processus d'adsorption se produit à des températures élevées et nécessite une énergie importante [44].

Tableau I. 4: Différences entre physisorption et chimisorption [45, 46].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons type Van Der Waals	Liaisons chimiques
Equilibre rapide dans l'établissement entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant	Equilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant
Température du processus relativement faible	Température du processus plus élevée
Chaleur d'adsorption faible (inférieur à 10Kcal/mol)	Chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs des réactions chimiques (supérieur à 10Kcal/mol)
Désorption facile	Désorption assez difficile
Réversibilité relativement facile	Irréversible

III.3- Différents types d'adsorbants:

Tous les solides agissant comme adsorbants présentent une structure microporeuse qui leur confère une surface active considérable par unité de masse. Ces adsorbants, employés dans la pratique, peuvent être d'origine organique (d'origine végétale ou animale) ou minérale. Ils sont utilisés tels quels ou après un traitement d'activation visant à augmenter leur porosité.

Parmi les adsorbants les plus fréquemment utilisés dans les applications de traitement des eaux, on retrouve : l'argile, le charbon actif, le gel de silice, la zéolite et les oxydes métalliques [47].

III.4 - Domaine d'application de l'adsorption:

Il existe des nombreuses applications de l'adsorption, on cite:

- Industrie textile.
- Traitement des gaz
- Traitement des huiles.
- La catalyse
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air.
- Le raffinage des produits pétroliers
- La décoloration des liquides
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les

différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné)[48,49].

III.5. Cinétique d'adsorption :

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat est connue sous le nom de cinétique d'adsorption. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution est influencée par de nombreux facteurs, y compris la nature de l'adsorbant, l'adsorbat et que de la vitesse à laquelle le milieu se déplace. Ils ont démontré que les adsorbants s'adsorbent relativement rapidement sur des solides non poreux. En quelques

minutes, l'équilibre est atteint. L'adsorption sur un solide poreux est cependant beaucoup plus lente [50].

III.6. Thermodynamique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de GibbsHelmholtz[51] :

$$\Delta G = -RT \ln K_c$$

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

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Avec :

$$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)}$$

K_c : constante d'équilibre.

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (cal /mole K-1). C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

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

T : température absolue (K).

III.7. Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption liquide-solide dépend des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant et solution), dans lesquelles le solvant (l'eau en général) et le soluté sont partagés entre l'adsorbant et la solution.

Les conditions concurrentielles (PH, température, nature de l'adsorbant et influence de l'adsorbant) sont les principaux facteurs influençant et régissant les propriétés d'adsorption [52].

III.8. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe): c'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne): qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [53].

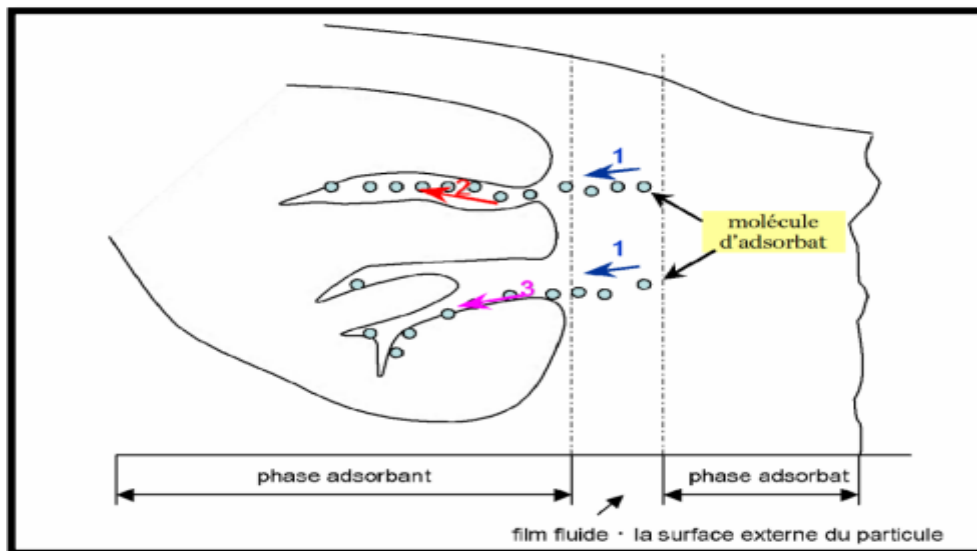


Figure I. 11: Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface.

III.9. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre, en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable à une température spécifique.

Les isothermes sont classés en quatre catégories principales, selon Giles et Al [54] :

- ❖ Les isothermes de type S (dit sigmoïde) : À faible concentration, ils ont une concavité tournée vers le haut.

- ❖ Les isothermes de type L (dit Langmuir) : le plus souvent Lorsque l'adsorption est faible et que les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat, on les observe.
- ❖ Les isothermes de type H (Haute affinité) : La première partie de l'isotherme est presque verticale. Les isothermes se produisent lorsqu'il y a une forte interaction entre les molécules adsorbées et la surface du solide.
- ❖ Les isothermes de type C (partition constante): Ces isothermes apparaissent lorsqu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites actifs de l'adsorbant, ce qui crée une courbe sous forme de ligne droite.

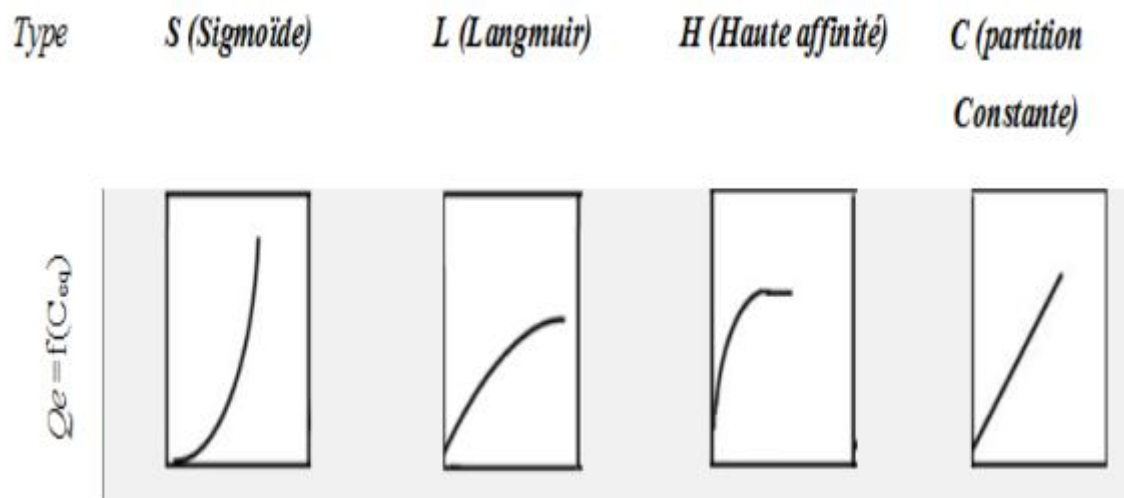


Figure I. 12: Types des isothermes d'adsorption [55].

Chapitre II:
Matériels Et Méthodes

I. Introduction :

Nos travaux ont été réalisés au Laboratoire de Recherche en Chimie Inorganique et Environnement du Département de Chimie – Faculté des Sciences – Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques et les expériences en relation directe sur l'adsorption des colorants textiles par une argile disponible dans notre région.

II. Matériels :

Pour accomplir cette tâche, nous avons employé le matériel et les appareils ci-dessous :

❖ Matériels Utilisés :

- Béchers (500 ml).
- Erlenmeyer (500 ml).
- Eprouvettes (500,100 ml).
- Entonnoirs.
- Verre de montre.
- Tubes à essais
- Spatule.
- Pissette.
- Pro-pipette.
- Pipettes (10,25 ml).
- Mortier et pilon.
- Cuve en plastique pour le spectrophotomètre.
- Barreau magnétique.
- Fioles de jaugées (1000, 100, 50 ml).

-Cristallisoir

❖ Appareillages :

-Spectrophotomètre UV-VISIBLE 7300 (jenway).

-FT-IR (Spectrophotomètre Perkin Elmer).

- Etuve (Memmert UFE 400).

- pH mètre (STARTER 2100).

-Centrifugeuse (SIGMA 1-6 P)

-Balance analytique (OHRUSTM-PIONEER).

- DRX (Mini Flex 300/600).

- Plaque d'agitation magnétique et chauffante (STUART).

III. Adsorbant :

L'argile utilisée dans notre étude est une argile gris-marron provient du gisement de Sebiate, localisé dans la commune d'El Messaid, Daira d'El Amria, Wilaya d'Ain Témouchent, situé entre les plages de Sassel et Bouzedjar.



Figure II. 1: La carte géographique de la wilaya d'Ain Témouchent.

Durant la première étape, nous avons procédé à un broyage de notre argile, afin d'obtenir une poudre fine pour être utilisée dans divers tests d'adsorption.



Figure II. 2: L'argile brute de Sebiate

IV. L'adsorbat :

Dans notre travail nous avons utilisés deux types des colorants textiles (bémacide rouge et bémacide jaune) afin de réaliser leurs adsorptions par l'argile.



Figure II. 3 : colorant bémacide rouge



Figure II. 4 : colorant bémacide jaune

Les solutions étudiées sont le Bémacide rouge et le Bémacide jaune, utilisés dans l'industrie de synthèse destinée à la teinture des textiles de nature polyamide, ces colorants ont été fournis par une industrie textile à l'ouest algérien.

Ces colorants ont été classés en groupe E N ou F en fonction de leurs propriétés tinctoriales et leurs solidités. Les colorants utilisés, appartiennent au groupe E qui se distingue par :

- Un bon pouvoir migrant ;

- Une bonne compatibilité ;
- Equilibre rapidement les imperfections cinétiques de la matière (barré) est fixé rapidement en vapeur saturée ;
- Solidité à la lumière très hautes, mais la solidité au mouillé est moyenne

V. Caractérisation de l'argile brute :**V.1 Spectrophotométrie UV-visible :**

Les radiations UV, situées entre 200 et 400 nm, ainsi que les radiations visibles, entre 400 et 800 nm, provoquent une transition des électrons périphériques des molécules ou des atomes de leur état fondamental (le plus stable) vers un état excité, plus énergétique. Ce changement d'état énergétique des électrons se produit en absorbant de l'énergie électromagnétique. L'étude UV-Visible se concentre sur l'absorption de la lumière par un matériau, en relation avec la variation de la concentration de l'échantillon.

- Principe de la loi de Beer-Lambert :

Un rayonnement lumineux monochromatique passe à travers une solution de concentration C, située dans une cuve à faces parallèles sur une distance optique de longueur I. La proportion de lumière absorbée dépend à la fois de la concentration de la solution et de l'épaisseur du milieu traversé.

Grâce à cette loi, il est possible de déterminer : [56]

- La transmittance T :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l c} \quad (\text{II.1})$$

- L'absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{II.2})$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent de la solution.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm).

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm).

C : Concentration de la solution à analyser.

V.2 Analyse par spectroscopie FT-IR :

L'analyse FT-IR permet d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface du support.

Le principe de l'analyse consiste à introduire une quantité d'échantillon à analyser dans l'appareil à infrarouge qui émet par la suite des radiations qui traversent l'échantillon en balayant automatiquement une gamme de fréquence et donne un graphique du pourcentage de radiations transmises en fonction des nombres d'ondes.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée dans le laboratoire de chimie inorganique et environnement à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer.

L'expérience implique la préparation d'une pastille en combinant une petite quantité d'échantillon avec 0,15 g de KBr. L'analyse a ensuite été réalisée sur une plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} .



Figure II. 5: La spectroscopie infrarouge utilisée.

V.3 Analyse de diffraction des rayons X :

Le principe de cette méthode consiste à appliquer un rayonnement monochromatique de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10nm sur l'échantillon à analyser qui conduit à l'excitation des atomes qui émettent à leur tour des radiations dans toutes les directions. Ceci conduit à l'apparition de raies dans un diffractogramme représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ . A chaque angle de diffraction correspond une distance réticulaire d_{hkl} donnée par la loi de Bragg représentée par l'équation suivante. [57] :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (II.3)}$$

Les échantillons en poudre sont appliqués sur des lames d'aluminium sous forme de films d'épaisseur égale, puis introduits dans l'appareil.

Les spectres ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre de type Rigaku Miniflex 300/600, situé à l'université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, et fonctionnant à température ambiante.



Figure II. 6: le diffractogramme utilisé

VI. Préparation des solutions :

La solution mère à 1000 ppm est préparée en dissolvant 1 g du colorant "bèmacide rouge" ou "bèmacide jaune" dans un litre d'eau distillée, suivie de la dilution de cette solution à 100 ppm.

Ensuite, différentes solutions filles de concentrations variées (5, 10, 15, 20 ppm) ont été obtenues en diluant la solution de 100 ppm, ce processus nous a permis de construire la courbe d'étalonnage. L'absorbance a été mesurée à l'aide d'un spectromètre UV-visible.

VII. Etude de l'adsorption :

L'étude de l'adsorption est centrée sur la capacité de l'argile brute à adsorber le colorant étudié. Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude cinétique de l'adsorption pour déterminer le temps nécessaire à l'argile pour atteindre l'équilibre avec le colorant. Ensuite, nous avons examiné l'impact de divers paramètres tels que le pH, la masse et la température de l'absorbant sur ce processus.

VII.1 Effet du temps de contact :

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du colorant sur l'argile à température ambiante, nous avons mis en contact un volume de 300 ml d'une solution contenant le colorant étudié à une concentration de 100 ppm avec 1 g d'adsorbant dans un bécher de 500 ml à t=0. Un agitateur magnétique a été utilisé pour assurer un bon mélange des substances et une homogénéisation maximale de la solution. La vitesse d'agitation a été maintenue à un niveau moyen tout au long de l'intervalle de temps de 0 à 120 minutes. À des intervalles de temps spécifiques, des échantillons de 5 ml sont prélevés, puis centrifugés à 5000 tours par minute pendant 10 minutes.

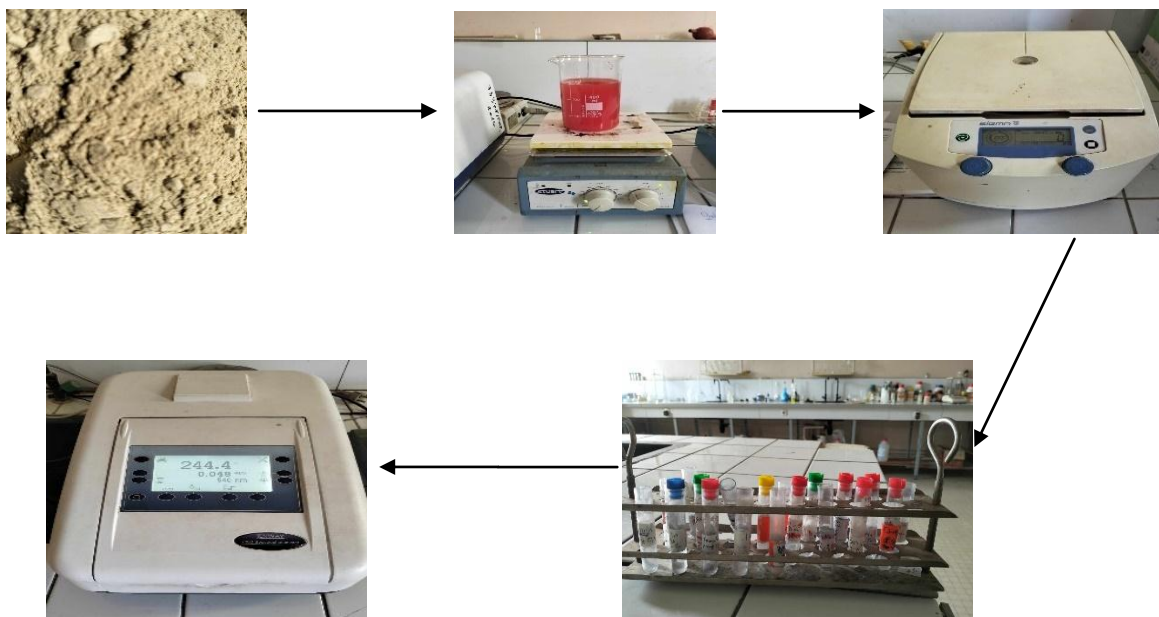


Figure II. 7: Les étapes de l'étude d'adsorption du bémacide rouge ou jaune.

La relation suivante [58] détermine la quantité de colorant q_t (mg/g) adsorbée par l'adsorbant à l'instant t .

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{II.4})$$

Où :

C_0 (ppm) : sont respectivement la concentration et l'absorbance à $t=0$.

C_t (ppm) : sont respectivement la concentration et l'absorbance t

V (L) : Le volume de la solution du colorant utilisé.

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

VII.2 Effet du pH :

Pour analyser comment le pH influe sur l'aptitude d'adsorption de la coloration par l'argile brute de Sebiate, des expériences ont été conduites sur un éventail de pH allant de 2 à 10. Pour cela on a combiné 1g d'argile brute avec 300 ml de colorant dans un erlenmeyer, puis agité pendant 120 minutes à une vitesse moyenne.

- **Préparation des solutions de (HCL et NaOH) :**

- Dans une fiole de 50 ml, on verse 0,4 ml d'une solution commerciale de HCL (0,1M), puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

- Pour préparer une solution de NaOH (0,01M), on dissout 0,02g de NaOH dans une fiole de 50 ml et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

VII.3 Effet de masse :

Nous avons ajouté des quantités d'argile croissantes allant de 0,5 à 2 g dans des erlenmeyers contenant 300 ml de la solution colorée (100 mg/L). Ensuite, nous avons agité le mélange pendant 120 minutes à une agitation moyenne.

VII .4 Effet de température :

Afin d'examiner comment la température affecte l'adsorption de colorant étudié sur l'argile, nous avons placé 300 ml de la solution colorée (100 mg/L) en contact avec 1 g d'argile dans un erlenmeyer de 500 ml immergé dans un bain-marie et agité à une vitesse moyenne. Nous avons analysé l'adsorption aux températures de 25, 30, 40 °C.

VIII. Activation chimique de l'argile par le dioxyde de titane (250g) :

L'activation est un processus visant à améliorer les propriétés adsorbantes de l'argile par un traitement chimique. Pour ce faire, nous avons employé le traitement suivant.

On prend un bécher de 300 ml dans lequel on verse 200 ml d'eau distillé puis on ajouté 5 g d'argile brute et 0.8 g de dioxyde de titane.

Le mélange est ensuite placé sur un agitateur pendant 24 heures à température ambiante. Ensuite, on effectue une filtration, suivie d'un séchage dans une étuve et enfin une calcination dans un four à température 500°C pendant 3 heures pour récupérer l'argile activée.

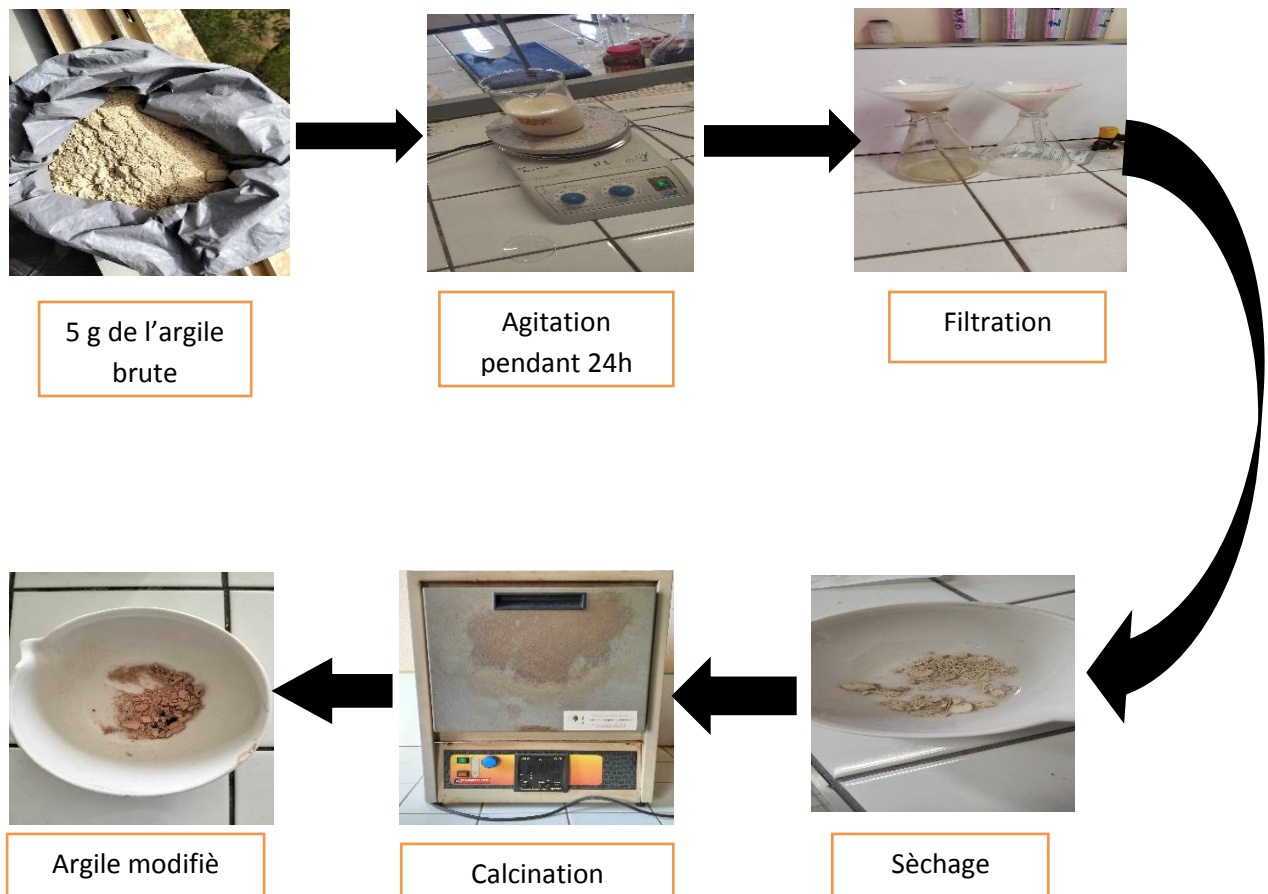


Figure II. 8: Modification chimique de l'argile brute

IX. Effet du temps de contact de bémacide rouge sur l'argile modifié

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant sur l'argile à température ambiante, nous avons mis en contact 300 ml d'une solution contenant le bémacide rouge à une concentration de 100 ppm avec 1 g d'argile modifié dans un bécher de 500 ml au temps initial ($t=0$). Un agitateur magnétique a été utilisé pour assurer un mélange adéquat et une homogénéisation optimale de la solution. La vitesse d'agitation a été maintenue à un niveau moyen tout au long de la période de 0 à 120 minutes.

Pour déterminer la concentration instantanée de l'adsorbat, l'échantillon est centrifugé à 5000 tr/min pendant 10 minutes à l'aide d'une centrifugeuse. Ensuite, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde spécifique du colorant bémacide rouge.

Chapitre: III

Résultats & Discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, on présente nos résultats de caractérisation du matériau (l'argile) et l'adsorbat (colorant bémacide jaune et bémacide rouge). L'influence de certains paramètres sur le phénomène d'adsorption et les différentes activations sur l'argile brute et modifié.

II. détermination des paramètres spectrophotométrie des colorants :

II.1 détermination de la longueur d'onde maximale des deux colorants :

- Il est nécessaire de déterminer la longueur d'onde maximale pour laquelle l'adsorption est la plus élevée, ainsi que de vérifier la loi de Beer-Lambert.

D'après une observation dans le domaine du visible (400-800 nm) .

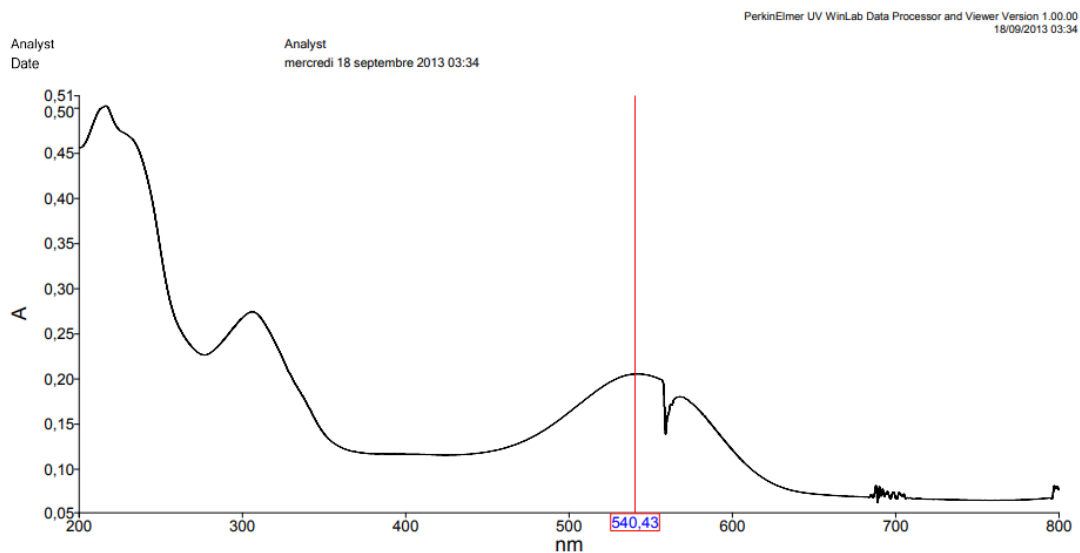


Figure III. 1 : Détermination de la longueur d'onde maximale du bémacide rouge.

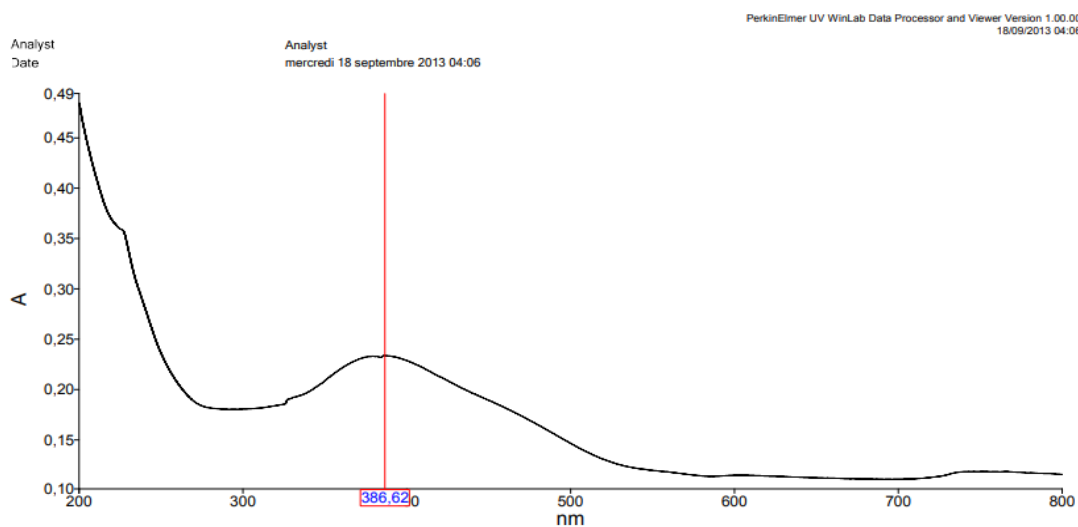


Figure III. 2: Détermination de la longueur d'onde maximale du bémacide jaune.

Nous avons regroupés les deux résultats dans un tableau :

Tableau III. 1 : longueur d'onde maximal des deux colorants

Nom du colorant	Longueur d'onde maximale
Bémacide rouge	540.43 nm
Bémacide jaune	386.62 nm

II.2 courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage a été obtenue à partir de solutions diluées de ces deux colorants pour vérifier la linéarité de la loi de beer-lambert.

II.2.1 bémacide rouge :

Nous avons reportes nos résultats sur le tableau suivant :

Tableau III. 2: Valeurs d'absorbance pour le colorant bémacide rouge

C (mg/l)	0	30	40	60
A	0	0.314	0.427	0.644

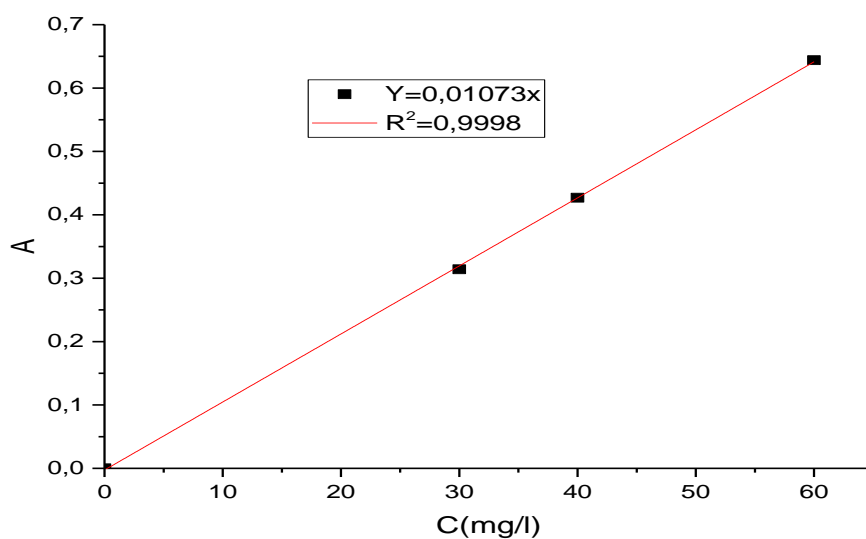


Figure III. 3: la courbe d'étalonnage du bémacide rouge.

Cette courbe présente une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation de 0.9998. La loi de Beer–Lambert est vérifiée dans le domaine étudié.

II.2.2 bémacide jaune :

Tableau III. 3: Valeurs d'absorbance pour le colorant bémacide jaune

C (mg/l)	0	10	20	30	40
A	0	0.23	0.451	0.669	0.877

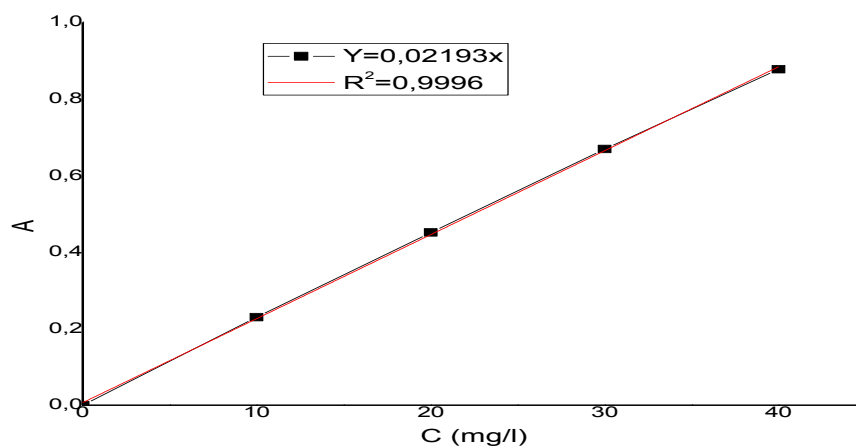


Figure III. 4: la courbe d'étalonnage du bémacide jaune.

Cette courbe présente une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation de 0.9996, La loi de Beer–Lambert est vérifiée dans le domaine étudié

III. Caractérisation des matériaux :

III.1 Spectroscopie infra-rouge:

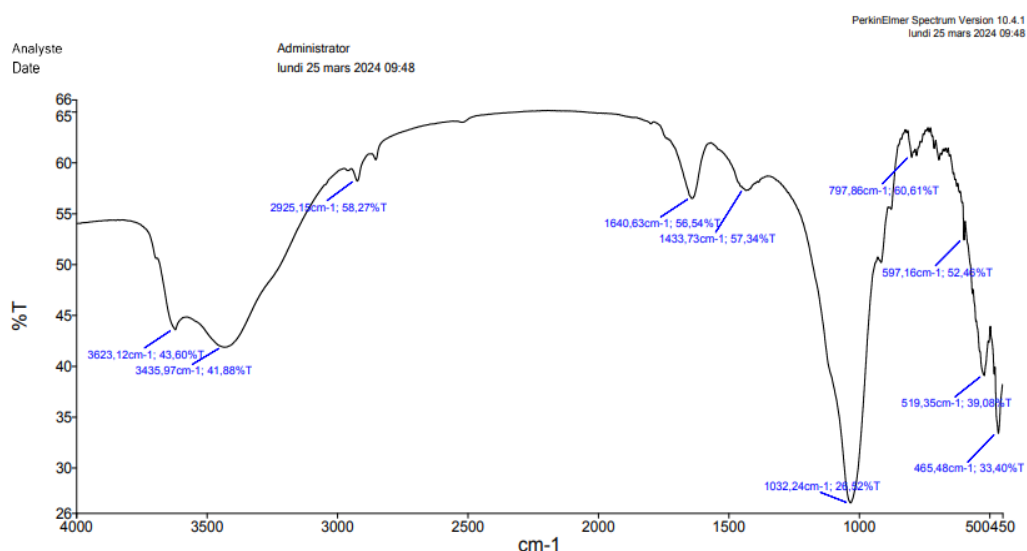


Figure III. 5: Spectre FTIR de l'argile brute.

Tableau III. 4 : Les principales bandes d'absorption Infra-rouge de l'argile brute

Nombre d'onde ν (cm ⁻¹)	Attribution
3622.93, 3440.43	Vibration de valence de la liaison (OH)
1636.10, 1431.75	Vibration de déformation de liaison (OH)(pic fort intense)
1032.05	Vibrations de liaison de valence Si-O
779.29, 779.32, 712.92, 695.35	Correspond au quartz
874	Vibration de déformation des liaisons Si-O-Al
470.97, 523.12	Vibration de déformation des liaisons Si-O-M (M =Al, Mg)

III.2 Diffraction du rayon X:

L'analyse des rayons X par diffraction permet d'identifier les diverses phases minéralogiques présentes dans nos matériaux.

A-Argile brute :

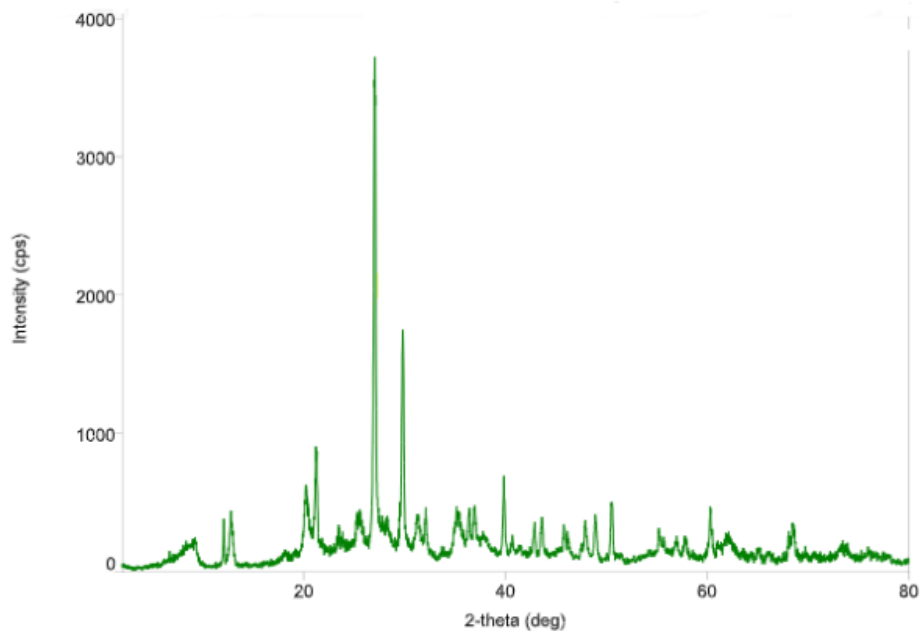


Figure III. 6: Diffractogramme des rayons X de l'argile brute.

L'analyse par diffraction des rayons X permet de donner la distance réticulaire d_{001} qui est de 9.62 Å

IV. Etude cinétique de l'adsorption du colorant sur l'argile brute :

IV.1 Effet de contact :

L'importance du temps de contact dans les études d'adsorption réside dans le fait qu'il nous informe sur le temps requis par le système adsorbat-adsorbant pour atteindre le temps d'équilibre.

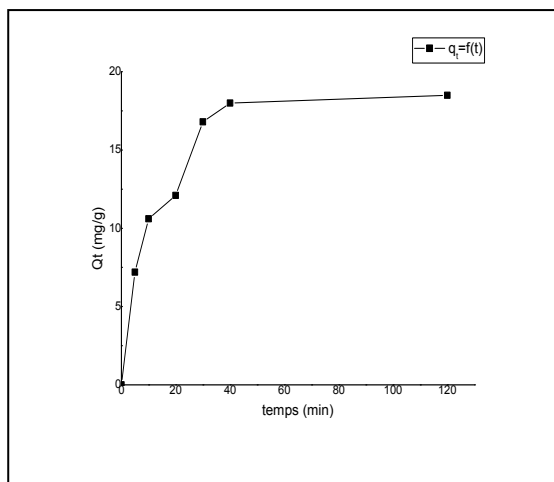
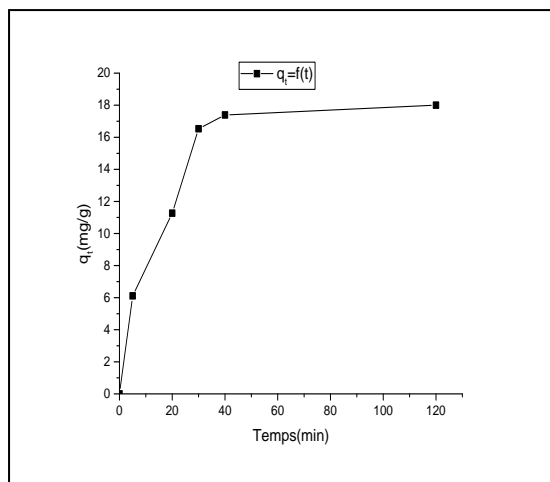


Figure III. 8 : étude cinétique bémacide rouge **Figure III. 7** : étude cinétique bémacide jaune

Les deux courbes se distinguent par une adsorption du colorant sur l'argile pendant les 5 premières minutes de contact, ce qui correspond à une adsorption de grande quantité.

Ensuite, l'adsorption augmente progressivement jusqu'à 40 minutes, puis devient presque stable avec une quantité d'adsorption élevée ce qui nous permet d'obtenir l'équilibre qui est exprimé par une quantité adsorbée de 17.2 mg/g.

Ce phénomène peut être expliqué par: [59]

- Le transfert du colorant vers la couche externe de l'adsorbant est la première étape rapide.
- Une diffusion lente du colorant vers la surface de l'adsorbant est la deuxième étape.
- L'adsorption du colorant sur les sites actifs est la troisième étape lente.

V. Effet des paramètres :

V.1 Effet du pH :

Afin d'analyser comment le pH influence l'adsorption des deux colorants, le bémacide rouge et le bémacide jaune, sur notre argile, nous avons ajusté le pH de 2 à 10 en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de soude NaOH.

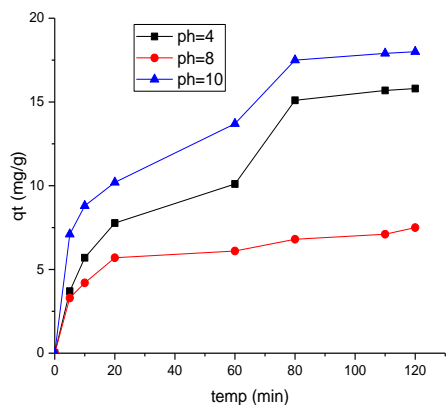


Figure III. 10 : effet de pH de Bèmacide jaune

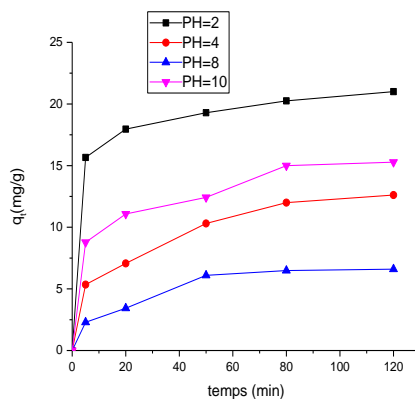


Figure III. 9: effet de pH de Bèmacide Rouge

Les figures 9 et 10 montrent que la meilleure adsorption se fait sous pH=2

-En ce qui concerne le pH acide, il est possible de supposer qu'il existe une concurrence entre les ions H⁺ et le colorant, dans notre cas les ions H⁺.

-Le colorant réagit avec les groupements fonctionnels.

-Les charges négatives reléguées par l'argile peuvent être neutralisées par ces ions H⁺.

On peut expliquer cette baisse par rapport au pH=2 par une neutralisation des groupements acides du colorant par les ions OH⁻ pour le pH=8 et pH=10 [60].

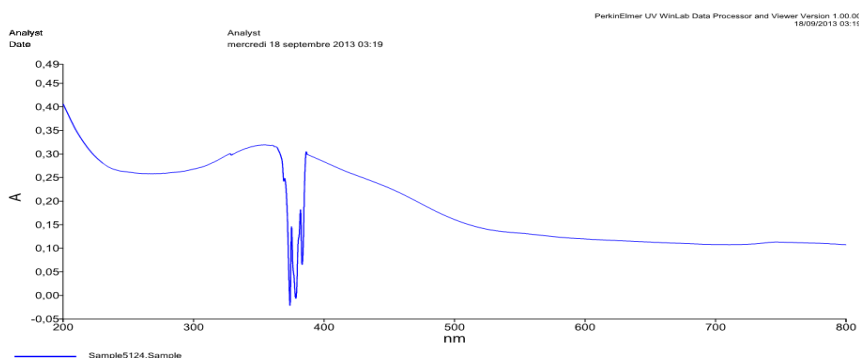


Figure III. 11: spectre infrarouge a pH=2 du bèmacide jaune

NOTE :

Pour le pH=2 du bémacide jaune la structure changera due à l'acidité forte du milieu

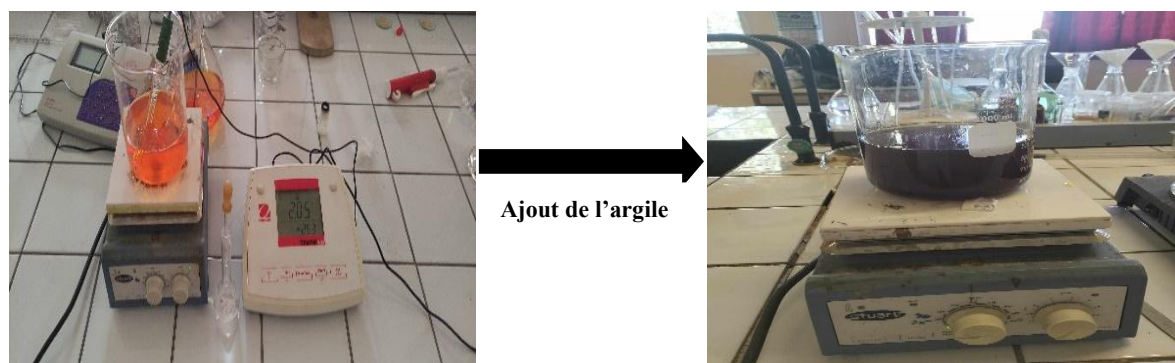


Figure III. 12: changement de la longueur d'onde maximale du bémacide jaune

V.2 Effet de la masse :

Pour étudier comment la masse de l'adsorbant affecte la quantité adsorbée du colorant étudié, nous avons effectué des variations de 0,5 à 2 g de masse de l'adsorbant. Les résultats sont présentés dans les graphiques.

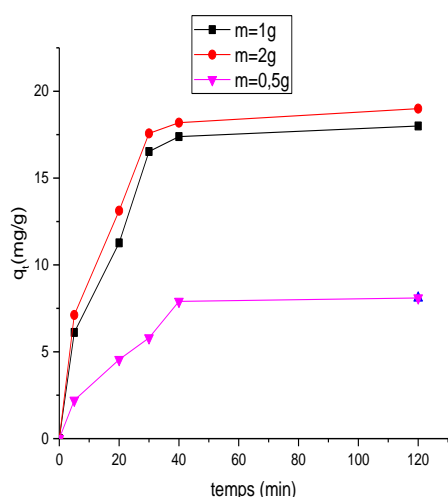


Figure III. 14: Effet de masse du bémacide rouge

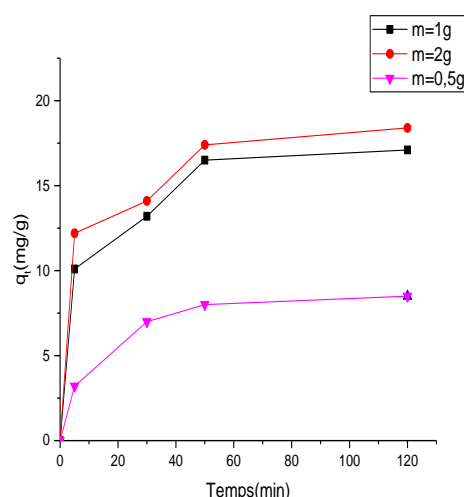


Figure III. 13: effet de masse du Bémacide jaune

Nous avons observés que la capacité d'adsorption des deux colorants sur l'argile augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, pour la masse=0.5g concernant le bémacide rouge elle est de 7.6 mg/g et pour le bémacide jaune est égale à 7.8 mg/g

Ensuite pour la masse=2g on constate que l'augmentation de la quantité adsorbé des deux colorants bémacide rouge et jaune respectivement est égal à 19 et 18.4 mg/g

La raison de cette augmentation de la quantité adsorbée est due à l'augmentation du nombre de sites disponibles sur la surface de notre argile [6].

V. 3 Effet de la température :

La température joue un rôle crucial dans les processus d'adsorption en modifiant la capacité adsorption en influençant les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé [7].

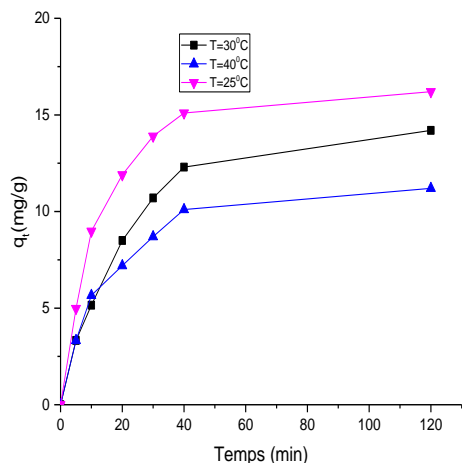


Figure III. 16 : effet de température du bémacide rouge

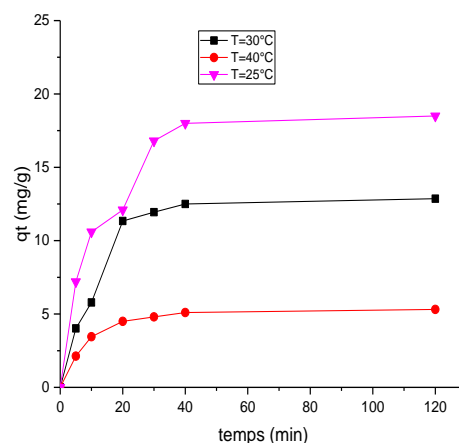


Figure III. 15: effet de température du bémacide jaune

On remarque que a T=25°C les quantités adsorbées des deux colorants : bémacide jaune et rouge atteignent respectivement des valeurs égale à 17.7 mg/g et 16.8mg/g.

Pour ceux qui est des autres températures on observe une diminution de la quantité adsorbé

VI. Adsorption de colorant sur l'argile modifié :

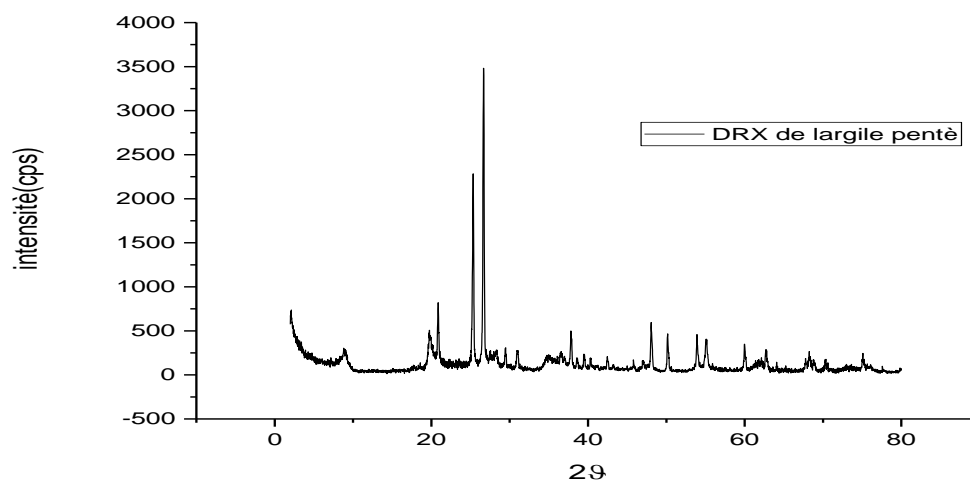
Dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption de l'argile brute, nous avons procédé à l'activation de notre support argileux par l'ajout du TiO₂

Tableau III. 5 : Les principales bandes d'absorption Infra-rouge de l'argile modifié

Nombre d'onde ν (cm^{-1})	Attribution
$3630 \text{ cm}^{-1}, 3437 \text{ cm}^{-1}$	Vibration de valence de la liaison (OH)
1048 cm^{-1}	Vibrations de liaison de valence Si-O (large bande)
$602-739 \text{ cm}^{-1}$	L'apparition des liaisons Ti-O
1631 cm^{-1}	Vibration de déformation de liaison (OH)
1431 cm^{-1}	disparitions de la Vibration de déformation de liaison (OH)
$750-800 \text{ cm}^{-1}$	disparition du quartz

VIII. Diffraction des rayons x de l'argile modifié par pontage :

L'analyse par diffraction des rayons X permet de donner la structure de l'argile modifié par pontage, la valeur est égale a 41.62 \AA^0

**Figure III. 19**: Diffractogramme des rayons X de l'argile modifié par pontage

L'analyse par diffraction des rayons X permet de donner la structure de l'argile modifié par pontage, la valeur est égale a 41.62 \AA^0

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Trois domaines sont impliqués dans le thème de l'adsorption : la chimie des matériaux (utilisation de l'argile), le génie du procédé (adsorption) et l'environnement (traitement des eaux colorées).

Nous avons opté pour les deux colorants, le bémacide rouge et le bémacide jaune, qui sont des colorants synthétiques. Travaillant dans le secteur du textile Notre expérience en laboratoire confirme que l'argile est sensible aux deux colorants : le bémacide rouge et le bémacide jaune.

Au début, les spectres IR et DRX ont été obtenus pour l'argile et les paramètres spectrophotométriques du colorant ont été établis (détermination de λ_{max} et vérification de la loi de Beer-Lambert).

Dans la phase suivante, nous avons examiné l'impact des divers paramètres sur l'adsorption (temps de contact, pH de la solution colorée, masse de l'adsorbant et température) sur l'argile brute.

Notre étude a montré les conditions optimales qui sont :

- L'adsorption nécessite un temps d'équilibre de 40 minutes.
- pH=2 fixée pour le bémacide rouge quand a au bémacide jaune la structure changera due à l'acidité forte du milieu
- une température de 25⁰C
- La masse de L'adsorbant est égale à 2g

Dans la dernière étape nous avons réalisé une modification de l'argile par le TiO₂ et on a observé un changement de structure de l'argile ceux qui a fait baisser l'adsorption.

En conclusion, il est possible de conclure que l'argile est un support naturel qui possède un pouvoir adsorbant intéressant, ce qui lui permet de remplacer les matériaux commerciaux très coûteux.

Perspective

Perspectives:

Comme perspective à cette étude, nous incitons à :

- ✓ La détermination de la surface spécifique par la méthode BET permet de suivre l'évolution du réseau microporeux avant et après l'adsorption de l'argile.
- ✓ La détermination de la capacité d'échange cationique fournit des informations supplémentaires sur la quantité maximale d'ions de colorant pouvant être adsorbés par l'argile (effet de saturation).
- ✓ Approfondir les études sur notre argile en utilisant des techniques d'analyse telles que le MEB.
- ✓ Examiner d'autres colorants textiles sur le même support étudié.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques :

- [1] H. Sadki, K. Zait, M. Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur un argile locale activé, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaâdi -Maroc, 2014
- [2] S. Caillère, S. Hénin, Minéralogie des argiles, Masson et Cie, Paris, 1963.
- [3] Belaib F.(2006).« Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [4] K. Gopal Bhattacharyya, S. Sen Gupta, Advances in Colloid and Interface Science, 140,2008, 114–131
- [5] B. Rtenberg, « Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles » Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, France, 2007.
- [6] Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [7] Caillère S., Hénin S and Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II. Edition Masson.
- [8] Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.
- [9] G. Besson, A. Decarreau, A. Manceau, J. Sanz and H. Suquet, Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, 1990, Paris.
- [10] M. Harrat, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, Diplôme de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla-Algérie, 2007
- [11] N. Choufa, Epuration des eaux usées par un matériau argileux, Diplome de Magister, Université Mohamed Cherif Messaadia- Souk Ahras-Algérie, 2013
- [12] Abdellaoui C.(2007). « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie.

[13] Kribi S.(2005).« Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France.

[14] Aissa Mamoune S.M. (2009).« Caractérisation et modélisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

[15]F. Derrouèche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007

[16] : Universalis, Encyclopédie, « Les colorants », 2003.

[17]. Capon. M, Courilleu. V, Valette. M, « Chimie des couleurs et des odeurs » Nantes, 1999,

[18]. Benguella. B, «Valorisation des argiles Algérienne : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen, 2009.

[19]Guirard, C; Disdier, J; Monnet, C; Dussaud, J; Malato, S; Blanco, J; Maldonado, M.I; Herrmann, J.M. Appli. Catal. B: Environ. 46, 2003, p. 319-332.

[20] El Nemr, A; Ola, A; El-sikaily, A; Khaled, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. J. Hazard. Mater.161, 102, 2009, p. 102-110.

[21] Robert, D; Parra, S; Pulgarin, C; Krzton, A; J.V. Weber. Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. Appl. Surf. Scien. 167, 2000, p. 51-58.

[22] Guillard, C; Lachheb, H; Houas, A; Ksibi, M; Elaloui, E; Herrmann. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganicsalts on theirphotocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. J. Photochem. Photobiol. A- Chem. 158, 2003, p. 27-36.

[23]Moumenine. S, « Elimination des polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant » Mémoire Ingénieur d'état de l'université de Tlemcen, 2011.

- [24] Wang. S, Li. H, « Dye adsorption on unburned carbon- Kinetics and equilibrium » Journal of Hazardous Materials B, 126: 71-77, 2005.
- [25] Colour Index. The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition (1975).
- [26] Tragneg U.K., Suiclan M.T., Water Res. 23, 267-273 (1989).
- [27] S. Ammari, A. Messioughi, (2018). L'adsorption préférentielle et améliorée de différents colorants ; rouge de crésol, bleu d'évans, méthyle d'orange et vert de méthyle sur différentes nanoparticules d'oxyde de fer dans un milieu aqueux : une étude comparative, Mémoire de master. Université Echahid Hamma Lakhdar-El oued.
- [28] Willmott. N. J, Gutherie. J. T, Nelson. G, JSDC 114 : 38-41, 1998.
- [29] Kebbiche. O, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants » Mémoire Magister de l'université Mentouri de Constantine, 1996.
- [30] Manahan. S. E, « Environment al chemistry » Lewis Publisher, 6 s.l, 1994.
- [31]. Bousnoubra. I, Etude comparative de la photo dégradation du vert de méthyl par divers procédés photochimiques enmilieu aqueux » Mémoire magister de l'université Mentouri, Constantine, 2010.
- [32] Cooper. P, « Colour in dyestuff effluent» The society of dyers and colourists, Oxford, Aden Press, 1995.
- [33] Ganesh. R, « Fate of azodye in sludges» Virginia polytechnic institute and state university: s. n p19, 1992.
- [34] Mills. C, Bull. R. J, Cantor. K. P, « Maladie chronique au Canada » Rapport d'un groupe d'expert, p 3, 1998.
- [35] H. Bendiaf, Adsorption du Thorium(IV) par la Bentonite sodique et la bentonite sodique fonctionnalisee par la maghemite. Master Science Séparative et Environnement UABBT. p. 12.

- [36] Ferhat. M, « Co adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculent minéral et biologique » Mémoire de magister de l'université Mouloud Maammeri de TiziOuzou, 2012.
- [37]Tizaoui. K, « Elimination des métaux lourds par une argile marneuse : Application au traitement des lixiviat des déchets urbains CET de SafSaf » Thèse de doctorat de l'université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, 2019.
- [38]Iglezakis. V, Grigoropoulou. H, « Effect of operating conditions on the removal of heavymetals by zeolite in fixed bedre actors » Journal of Hazardous Materials, B112: 37-43, 2004.
- [39]: E.Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, J.V. Flores-Cano, Chemical Engineering journal 225, 2013, 535-546.
- [40]: S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya, Advances in Colloid and Interface Science 162, 2011, 39–58
- [41]. N. Bahlouli, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Algérie, 2013-2014.
- [42] M.Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie,2014.
- [43] N. Joachim Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [44] Arris S.(2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [45] Gherbi. N, « Etude expérimentale et identification des processus de retention des cations métalliques par des matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine, Algérie, 2008.
- [46]Hayati. B, Maleki. A, Najafi. F, Daraei. H, Gharibi. F, Mckay. G, Journal of molecular liquids, 273: 428-430, 2017.

- [47] A.Absi, Optimisation d'adsorption du Zn(II) sur la bentonite de Maghnia, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider- Biskra-Algérie, 2015
- [48]. T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach
- [49]Koller E.« Génie chimique aide-mémoire » 2ème édition DUNOD (2004) Paris (France).
- [50]G.Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif Algérie, 2014.
- [51] Makhoukhi B. (2008)« Modification de la bentonite par divers sels organiques application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [52] D.Sandrine, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l'université d'Orléans, 2010.
- [53]M.Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.
- [54] C.H. Giles, D. Smith, A.A. Medjani, (2017). Adsorption du bleu méthylène par le charbon actif et l'argile, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, OUM El Bouaghi.
- [55] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, Journal of colloid and interface science, 47 P 755-765.
- [56] D. Jager, D. Kupka, M. Vaclavikova, L. Ivanicova, and G. Gallios (2018). Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation, Chemosphere, 190 P, 405-416.
- [57] Haddou. M, « dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédé Fenton, photo-Fenton et photocatalyse » Thèse de doctorat de l'université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [58] A.S Agoudjil (2019), adsorption d'un colorant bleu de methylene en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de dechets agricoles (Ecorse d'orange), mémoire de master, Université

L'arbi Ben M'hidi, Oum EL Bouaghi.

[59] L. Lian, L. Guo, C. Guo, (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions Onto Ca-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 161 P 126–131

[60] L. Chen, et al, (2018). A large-area free-standing graphene oxide multilayer Membrane with high stability for nanofiltration applications, *Journal Chemical Engineering*, 345 P 536–544.

[61] K.D. Belaid et S. Kacha (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Journal of Water Science*, Vol 24 N° (2), P 131-144.

[62] T.Yahiaoui, (2018). Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif.

Résumé :

Dans cette étude, nous avons éliminé les deux colorants bémacide rouge et bémacide jaune en solution par adsorption sur l'argile de la région de Sebiate, utilisée à l'état brute. Nous avons étudié plusieurs paramètres, tels que la masse de l'argile brute, le temps d'agitation, le pH, et la température. Notre travail a été conclu par une modification de l'argile brute à l'aide de TiO_2 et complète par l'effet du temps de contact entre l'argile modifié par pontage et le colorant bémacide rouge. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique d'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants textiles.

Mots clés : bémacide rouge, bémacide jaune, adsorption, argile.

Summary :

In this study, we eliminated the two dyes bémacide red and bémacide yellow in solution by adsorption on clay from the Sebiate region, used in the raw state. We studied several parameters, such as the mass of the raw clay, stirring time, pH, and temperature. Our work was concluded by a modification of the raw clay using TiO_2 and completed by the effect of the contact time between the clay modified by bridging and the red bémacide dye. The results obtained showed the practical interest in using clays in the field of depolluting water contaminated by textile dyes.

Key words : red bemacid, yellow bemacid, adsorption, clay.

ملخص:

في هذه الدراسة، قمنا بإزالة الصبغتين البيماسيد الأحمر والبيماسيد الأصفر من المحلول عن طريق الامتزاز على الطين من منطقة سبيعات المستخدمة في الحالة الخام. قمنا بدراسة العديد من العوامل، مثل كتلة الطين الخام، ووقت التحريك، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة. تم الانتهاء من عملنا من خلال تعديل الطين الخام باستخدام TiO_2 واكتمل بتأثير زمن الاتصال بين الطين المعدل بالجسر وصبغة البيماسيد الحمراء. وأظهرت النتائج المتحصل عليها الاهتمام العملي باستخدام الطين في مجال إزالة تلوث المياه الملوثة بأصباغ النسيج.

الكلمات المفتاحية: البيماسيد الأحمر، البيماسيد الأصفر، الامتزاز، الطين.