*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

*Université YAHIA FARES DE MEDEA*



*Faculté des Sciences et de la Technologie*

*Département de Génie des Procédés et Environnement*

*Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés*

*Option : pollution chimique et gestion environnementale*

# *Thème*

## *Traitement des effluents organiques par des argiles Algériennes*

***Réalisé par :***

- **Mr. KHELIL CHERFI Abdenour**
- **Mlle. SALAH Amina**

***Proposé et dirigé par :***

**Mme. YOUS.R**

**Mme. CHERIFI.H**

*Année universitaire: 2015/2016*

# Remerciements

*Avant toute chose, nous dirons « el hamdou li allah » de nous avoir procuré la force et la foi pour la réalisation de ce travail de mémoire.*

*Et c'est au niveau du spacieux et bien aménagé, le laboratoire du département de génie des procèdes et environnement de l'université YAHYA Fares de Médéa que cette noble tache de travail à été menée et achevée.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à notre promotrice madame* ***YOUS Radia*** *qui à suivi le travail que nous avons effectué. A vrai dire, elle à été d'un grand apport dans ce que nous avons réalisé. Nous adressons aussi nos sincères remerciements à notre co-promotrice madame* ***CHERIFI Hakima*** *pour ses précieux conseils et ses bonnes orientations. Nos remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire pour ces bonnes conseils et qui ma orienter vers l'essentiel.*

*Cela va de soi, nous remercions évidement nos parents pour leurs irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Un grand merci aussi à nos frères, nos sœurs et notre grande famille.*

*Nous n'oublions pas tous nos chers amis, et ceux que nous avons croisé lors de cette aventure et que nous avons partagé avec eux des bonnes moments.*

*Enfin, nous remercions, toutes les personnes qui nous ont encouragés et soutenu de prés ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

# Dédicace

*Ce projet est dédié à :*

*-Mes parents que j'aime tout au monde et qu'ils me suivent et me soutenir durant toute ma vie*

*-Ma sœur et frères, Wissam, Tarek, hamdan et à toute la famille KHELIL CHERFI*

*-Mes amis que sont chers*

*-Mon binôme qui m'a aidé durant toutes les étapes du travail*

*-Tous ceux qui m'ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel*

*Khelil cherfi abdenour*

# Dédicaces

Je dédie ce modeste mémoire

A mes très **chers parents**

Je vous dois ce que je suis aujourd'hui grâce à votre amour, à votre patience et vos innombrables sacrifices.

Que ce modeste travail, soit pour vous une petit compensation et reconnaissance envers ce que vous avais fait d'incroyable pour moi.

Que dieu le tout puissant, vous réserve et vos procure santé et longue vie afin que je puisse à mon tour vous combler

A mes deux chères sœurs **Zahira** et **Fadoua**

A toute la famille **Salah** et **Ghezali**

A mon binôme **Khelil chorfi abdnour**

A toute la promotion **master 2 Environnement** 2016

Tous qui connaissent Amina de prés ou de loin

Sh. Amina

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحقيق عملية من امتصاص تأثير اثنين من الأصباغ العضوية في استخدام الأدوية والصناعية مثل (الفوكسين الأساسي ويوزين) على البنتونيت والمونتموريلونيت مغنية بعد تنقيتها.

تم تحليل المعلمات التجريبية المختلفة: درجة الحرارة، وتركيز مكثف، وتركيز كثف، والأيسوثرم الامتزاز. وأظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص الأصباغ على البنتونيت يعتمد على تركيز الأولي للصبغ.

أظهر تطبيق النماذج الرياضية قادرة على محاكاة قدرة الامتصاص أن نموذج الأيسوثرم لانجمير يعطي نتائج جيدة من الأيسوثرم فروندليتش. ثاني شبه ترتيب سطح النموذج رد فعل ينطبق تماما على مكثف نظام / درس كثف.



الكلمات الرئيسية: الطين. المونموريلونيت, الأصباغ. الامتصاص



## Résumé

L'objectif de cette étude est de réaliser une exploitation du phénomène d'adsorption de deux colorants organiques à usage pharmaceutique et industriel tel que (fuchsine basique et l'éosine Y) sur la bentonite de Maghnia et de la montmorillonite après purification.

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : Température, concentration d'adsorbant, concentration d'adsorbat et l'isotherme d'adsorption. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption des de colorants sur la bentonite dépend de la concentration initiale en colorant.

L'application des modèles mathématiques capable de simuler la capacité d'adsorption à montré que le modèle de l'isotherme de Langmuir donne de bons résultats que celui de l'isotherme de Freundlich. Le modèle de réaction de surface du pseudo-second ordre s'applique bien pour le système adsorbant/adsorbât étudié.



MOTS-CLES: Argile. Montmorillonite. Colorants. Adsorption;



## Abstract

. The objective of this study is to achieve operation of the adsorption effect of two organic dyes in pharmaceutical and industrial use such as (basic fuchsin and eosin Y) on bentonite and montmorillonite Maghnia after purification.

Various experimental parameters were analyzed: temperature, concentration of adsorbent, concentration of adsorbate, and the adsorption isotherm. The experimental results showed that the adsorption of dyes on bentonite depends on the initial concentration of dye.

The application of mathematical models capable of simulating the adsorption capacity showed that the model of the Langmuir isotherm gives good results than the Freundlich isotherm. The pseudo-second order surface reaction model applies well to the system adsorbent / adsorbate studied.



KEYWORDS: Clay. Montmorillonite. Dyes. Adsorption

# Liste des tableaux

**Chapitre I :**

**Tableau I.1:** groupes chromophores et auxochromes, classes par intensite croissante..... 7
**Tableau 1.2**: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur TRANSMISE. ..... 8
**Tableau I.3** : Classification des colorants synthétiques ..... 9

**Chapitre II :**

**Tableau II-1:** Caractéristiques des minéraux. ..... 30
**Tableau II-2:** La surface spécifique de quelques minéraux argileux. ..... 30

**Chapitre V :**

**Tableau V.1 :** Bandes d'absorption IR de la bentonite avant l'adsorption. ..... 62
**Tableau V.2** : Bandes d'absorption IR de la bentonite après l'adsorption de la fuchsine et de l'éosine. ..... 62
**Tableau V.3 :** Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia. ..... 64
**Tableau V.4 :** Valeurs de λmax des adsorbats. ..... 65
**Tableau V.5 :** Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les deux colorants. ..... 70
**Tableau V.6 :** Les paramètres du modèle de Langmuir pour la fuchsine à température ambiante T= 22°C..... 81
**Tableau V.7 :** Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'éosine à température ambiante T= 22°C..... 81
**Tableau V.8 :** Les paramètres du modèle de Freundlich pour la fuchsine à température ambiante T= 22°C..... 82
**Tableau V.9 :** Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'éosine à température ambiante T= 22°C..... 83
**Tableau V.10 :** Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes Températures .... 84

# Liste des figures

**Chapitre I :**

**Figure I.1:** Structure chimique de la fuchsine basique (colorant triphénylméthanique). ... 11
**Figure I.2 :** Structure chimique de l'éosine y (tétra-bromo-fluoresceïne)..... 12

**Chapitre II :**

**Figure II-1:** Eléments structuraux : les tétraèdres. ..... 21
**Figure II-3 :** a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite..... 26
**Figure II-4:** Structure multi-échelle de la montmorillonite..... 27
**Figure II-5 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite..... 28

**Chapitre III :**

**Figure III.1 :** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :..... 39
**Figure III.2 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux..... 42
**Figure III.3 :** Classe des isothermes d'après Gilles et al..... 46

**Chapitre IV :**

**Figure IV-1 :** le domaine spectral UV-VISIBLE ..... 57
**Figure IV-2 :** le trajet optique ..... 57

**Chapitre V :**

**Figure V.1 :** Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile Avant et après l'adsorption..... 62
**Figure V.2 :** Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile après l'adsorption. ..... 62
**Figure V.3 :** Cinétique d'adsorption de la fuchsine basique, $C_o$ = 0,2 g/l ; CB = 1g/l; pH initial; 'T'=22°C. ..... 67
**Figure V.4 :** Cinétique d'adsorption de l'Eosine C0 = 0,15 g/l, CB =0, 5g/l; pH initial; 'T'= 22°C..... 68
**Figure V.5 :** Application du modèle du pseudo premier ordre pour la fuchsine sur La bentonite. ..... 69

**Figure V.6 :** Application du modèle du pseudo premier ordre pour l'Eosine sur La bentonite. ..... 69
**Figure V.7 :** Application du modèle du pseudo second ordre pour la fuchsine basique sur la bentonite. ..... 70
**Figure V.8 :** Application du modèle du pseudo second ordre pour l'Eosine sur la bentonite. ..... 71
**Figure V.9 :** Quantité de la bentonite adsorbée de la fuchsine et l'éosine en fonction de la concentration d'adsorbant. ..... 72
**Figure V.10 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbant pour la fuchsine. ..... 73
**Figure V.11 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbant pour l'éosine. ..... 73
**Figure V.12 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour la fuchsine. ..... 75
**Figure V.13 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour l'éosine. ..... 75
**Figure V.14 :** Influence de la température sur l'adsorption de la fuchsine. ..... 77
**Figure V.15 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'éosine y. ..... 77
**Figure V.16 :** Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique. ..... 78
**Figure V.17:** Isotherme d'adsorption de l'Eosine y ..... 79
**Figure V.18 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de la fuchsine à température T= 22°C selon le modèle de Langmuir. ..... 80
**Figure V.19:** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'éosine à température T= 22°C selon le modèle de Langmuir. ..... 81
**Figure V.20** : Modélisation des isothermes d'adsorption de la fuchsine à température T= 22°C selon le modèle de Freundlich. ..... 82
**Figure V.21 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'éosine à température T= 22°C selon le modèle de Freundlich. ..... 83

# LISTE DES NOMENCLATURES

| Symboles | Significations | Unité |
|---|---|---|
| $C_B$ | Concentration de l'adsorbant | g/l |
| $C_0$ | Concentration initiale de l'adsorbat | mg/l |
| **Ce** | Concentration à l'équilibre de l'adsorbat | mg/l |
| **H** | L'humidité | % |
| $K_f$ et $n_f$ | Constante de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant | |
| **K** | Constante liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide | |
| $K_2$ et $k_1$ | Constante de vitesse | |
| **m** | Masse de l'adsorbant | g |
| $M_0$ | Masse de la bentonite avant séchage | g |
| $M_1$ | Masse de la bentonite après séchage | g |
| $M_E$ | Masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre | g |
| **q** | Quantité adsorbée | mg/g |
| $q_e$ | Quantité adsorbée à l'équilibre | mg /g |
| **qex** | Quantité adsorbée expérimentale | mg/g |
| **qm** | Quantité adsorbée maximale | mg/g |
| **qt** | Quantité adsorbée à l'instant t | mg/g |
| **qth** | Quantité adsorbée théorique | mg/g |
| **R%** | Rendement | % |
| $R_2$ | Coefficient de corrélation | |
| **T** | Température | °C |
| **t** | Temps de contacte | min |
| $V_0$ | Volume du pycnomètre | $cm^3$ |
| **V** | Vitesse d'agitation | tr/min |
| **V** | Volume de la solution | l |

**Symbole Grecs**

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda$ | Longueur d'onde | |
| $\rho_{app}$ | Masse volumique apparente | $g/cm^3$ |
| $\rho_E$ | Masse volumique de l'éthanol | $g/cm^3$ |
| $\rho_r$ | Masse volumique réelle | $g/cm^3$ |

# Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale ..... **1**

## Partie théorique

### **Chapitre I :** Pollution et colorants

I.1. Introduction ..... 2

I.2. Historique ..... 2

I.2.1 Pollution de l'eau ..... 2

I.2.2. Pollution émanant de l'industrie ..... 2

I.3. Définition ..... 3

I.3.1. Définition du dictionnaire Larousse ..... 3

I.3.2. Définition admise par le comité scientifique officiel de la maison blanche ..... 3

I.4. Pollution physique ..... 3

I.5. Pollution chimique ..... 4

I.6. Pollution biologique ..... 4

I.7. Pollution industrielle ..... 4

I.7.1. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile ..... 4

I.7.2. Caractéristiques des effluents industriels textiles ..... 4

I.7.3. Les polluants présentés dans l'eau ..... 5

I.8. Généralités sur les colorants ..... 6

I.9. Origine de la couleur ..... 7

I.10. Classification des colorants ..... 8

I.12. Toxicité et impact environnemental ..... 12

I.12.1. Toxicité sur la santé humaine ..... 13

I.12.2-Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels ..... 13

I.12.3. Impacts environnementaux ..... 14

I.13. Conclusion ..... 15

Références bibliographiques..... 16

## **Chapitre II :** Les argiles

II.1. Introduction..... 18
II.2. Généralités sur les argiles ..... 18
II.2.1. Définition.....18
II.2.2. Structure et propriétés chimiques des argiles…….19
II.2.3 Types d'argiles……22
II.2.4. Classification des argiles……23
II.3. La bentonite ..... 24
II.3.1. Origine de la bentonite……...24
II.3.2. Structure et composition de la bentonite……25
II.4. Structure des smectites..... 25
II.4.1. La montmorillonite…….……26
II.4.1.1. Le feuillet..... 27
II.4.1.2. Le cristal ..... 27
II.4.1.3. La particule..... 27
II.4.1.4. Les agrégats..... 28
II.4.1.5. Microstructure ..... 28
II.4.1.6. Caractéristiques physiques des montmorillonites..... 28
II.5. Les propriétés des argiles..... 28
II.5.1. La capacité d'échange cationique……...29
II.5.2. La surface spécifique……..30
II.5.3. La propriété de gonflement……31
II.6.Conclusion ..... 32
Références bibliographiques..... 33

## **Chapitre III** : Adsorption

III.1. Généralités sur l'adsorption :..... 37
III.2. Définition..... 37
III.3. Types d'adsorption..... 37
III.3.1. L'adsorption physique ..... 37
III.3.2. L'adsorption chimique..... 38

III.4. Cinétiques d'adsorption ..... 38
III.5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption ..... 39
III.5.1. Modèles basés sur la composition des milieux ..... 40
III.5.2. Description du mécanisme d'adsorption ..... 41
III.6. Les facteurs influençant l'équilibre l'adsorption ..... 42
III.6.1. Surface spécifique ..... 42
III.6.2. Porosité ..... 43
III.6.3. Nature de l'adsorbat ..... 43
III.6.4. Nature de l'adsorbant ..... 43
III.6.5. Polarité ..... 43
III.6.6. pH ..... 43
III.6.7. Température ..... 43
III. 7. Isotherme d'adsorption ..... 44
III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption ..... 44
III.7.2. Les isothermes de type C ..... 45
III.7.2. Les isothermes de type L ..... 45
III.7.3. Les isothermes de type H ..... 45
III.7.4. Les isothermes de type S ..... 45
III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption ..... 46
III.8.1. Modèle de Freundlich ..... 46
III.8.2. Modèle de Langmuir ..... 47
III.9. Les applications de l'adsorption ..... 47
Références bibliographique ..... 49

# Partie expérimentale

## **Chapitre IV :** Matériels et méthodes

IV.1. Matériels ..... 51
IV.1.1. Solutions et produits utilises ..... 51
IV.1.2. Appareillage ..... 51
IV.2. Méthodes ..... 51
IV.2.2. Préparation d'adsorbant ..... 51

IV.2.2.1. Purification de la bentonite ..... 51
IV.2.2.2. Caractérisation de la montmorillonite ..... 53
IV.2.3. Méthodes de calculs……..56
IV.2.3.1. Courbe d'étalonnage ..... 56
IV.2.4. Spectrophotométrie……...56
IV.2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible..... 56
IV.2.4.2. Le domaine spectral UV-VIS ..... 56
IV.2.4.3. Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Béer-Lambert))..... 57
IV.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) La spectroscopie IR……58

## **Chapitre V :** Résultats et discussions

V.1. Introduction ..... 60
V.2. Caractérisation de la Bentonite ..... 60
V.2.1. Caractérisation par infrarouge (IR) ..... 60
V.2.2. Caractérisation physico-chimique d'argile bentonitique ..... 64
V.2.3. pH des solutions ..... 64
V.3. Résultats et interprétations..... 64
V.3.1. Courbe d'étalonnage..... 64
V.3.2. Etude paramétrique de l'adsorption de la fuchsine et de l'Eosine sur la bentonite ..... 65
V.3.2.1. Cinétique d'adsorption……65
V.3.2.2. Modélisation de la Cinétique d'adsorption……67
V.3.2.3. Influence de la concentration de l'adsorbant……..71
V.3.2.4. Influence de la concentration initiale en colorant……...73
V.3.2.5. Influence de température……76
V.3.2.6. Isotherme d'absorption……78
V.3.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption……..79
V.4. Conclusion……84
Conclusion générale ..... 85
Annexe…… ..……. ……86

## Introduction générale

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

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

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif principal de valoriser une argile algérienne très abondante : la montmorillonite, de comprendre les mécanismes de son interaction à l'état naturel ou modifiée, l'application dans le domaine de l'adsorption des colorants largement utilisés dans l'industrie des textiles et en laboratoire (la fuchsine basique et éosine Y acide) et l'étude sur l'élimination de ces deux colorants par cette argile.

Ce travail s'articule autour de deux parties :

Partie théorique (étude bibliographique de trois chapitres) :

Cette partie est consacrée à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur la pollution de l'eau et les colorants, l'adsorption, et les argiles.

Parie expérimentale :

Cette partie est focalisé sur l'étude expérimentale de l'élimination de la fuchsine basique et de l'éosine Y sur notre matériaux argileux. En présentant d'abord les différents méthodes et matériels suivi par une discussion des résultats et En fin nous terminons par une conclusion générale.

# Chapitre I

# Pollution et colorants

## I.1. Introduction

La population mondiale vit dans des problèmes d'environnement qui n'épargnent aucune personne et aucun pays. Actuellement, la tendance à l'urbanisation, l'expansion de l'industrie, et la complexité des différents secteurs a rendu la vie insupportable. Evidement, l'effet de la pollution et des différents phénomènes d'environnement rendent la situation très grave, et on a commencé à subir des nuisances sur le plan de la santé publique, les dégâts matériels et humains, et les pertes irrécupérables des ressources précieuses du globe [1].

## I.2. Historique

### I.2.1 Pollution de l'eau

Même au XIXe siècle, la plupart des villes anciennes rejetaient leurs déchets, directement ou indirectement dans les lacs et les fleuves. L'eau provenant des puits était la source de vie de n'importe quelle ville mais puisque l'eau garantissait une certaine autarcie, la pollution des puits a été punie sévèrement, parfois même avec des peines de mort. Entre autres dans certaines villes, c'était même interdit de jeter les excréments. Cependant certaines manufactures avaient le droit particulier de rejeter leurs déchets liquides dans les fleuves. Les problèmes d'environnement ont eu très tôt des conséquences sur la planification au niveau des villes ce qui nécessita l'installation de ces mêmes manufactures en dehors des agglomérations et en aval des fleuves pour ne pas contaminer ces derniers [17].

### I.2.2. Pollution émanant de l'industrie

L'industrie chimique débuta vers 1850.Les substances chimiques, avant tout du carbonate de sodium et d'autre composés alcalins ont été utilisée en quantité importante dans l'industrie textile, fabrication de la laine, et dans l'industrie du verre, mais la fabrication du carbonate de sodium a posé des problèmes pour le traitement des déchets formés. Nicolas Le Blanc(1742,1806) développa un procédé de fabrication de carbonate de sodium (dit procédé le blanc) au concours proposé par l'Académie des sciences en 1775

- Prévention et lutte contre toute forme de pollution et nuisance - Amélioration du cadre et de la qualité de vie.

## I.3. Définition

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc [1].

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution » parmi lesquelles :

### I.3.1. Définition du dictionnaire Larousse

La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels (à l'exemple des ordures ménagères) [1].

### I.3.2. Définition admise par le comité scientifique officiel de la maison blanche

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature [2].

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

## I.4. Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

## I.5. Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

## I.6. Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [3].

## I.7. Pollution industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [4]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

### I.7.1. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants:

- Adoucissement ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).

- Traitement des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.

- Déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) [5].

### I.7.2. Caractéristiques des effluents industriels textiles

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles, artificielles…), les procédés de teinture (en bourre, en fils, en pièces, …) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée.

- L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant des ateliers de peignage et de lavage des laines [6]. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération [7].

- La finition textile est généralement très polluante, elle peut se caractériser par les produits suivants:

### I.7.3. Les polluants présentés dans l'eau

On distingue plusieurs catégories de polluants tels que :

***Les sels minéraux*** : Ils représentent, à la fois par les masses mises en cause et par les effets biologiques des polluants majeurs. Ils nuisent à la potabilité des eaux superficielles et même aux usages industriels si leur concentration est importante [8].

***Les acides et les alcalins*** : Déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles, ils sont indésirables non seulement pour les activités récréatives (nage, pêche, navigation), mais aussi pour la vie aquatique. Il est généralement admis que pour la survie des poissons, le pH doit se situer dans une fourchette comprise entre 4,5 et 9,5. En théorie, le pH devrait être neutre pour que l'eau soit considérée comme NAOH pure. Le fonctionnement d'une station d'épuration est également perturbé par la présence de ces polluants [9].

***Les matières en suspension (MES):*** Elles désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Les MES confèrent à l'eau un aspect trouble au fur et à mesure que les sédiments se déposent au fond ; elles diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [10]. Elles peuvent rendu les eaux très opaques et provoquer aussi une eutrophisation.

***Les matières organiques (MO):*** Ce sont tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre et le lactosérum des industries agroalimentaires ainsi que les hydrocarbures. A l'inverse des MES, ces matières constituent une nourriture de choix pour les micro-organismes (µO) de l'eau et provoquent leur prolifération. Les µO se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique. Lorsque le milieu se retrouve totalement vidé de son oxygène, les µO vont le chercher dans les sulfates dissous (SO4 -2), qu'elles réduisent en sulfure, qui

se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène en engendrant une odeur d'œufs pourris [1]. Cette odeur nauséabonde est caractéristique d'une eau très polluée.

***Les matières inhibitrices (MI)*** : Elles s'avèrent toxiques pour les daphnies (zooplancton). On y trouve des métaux ou métalloïdes (mercure, plomb), des pesticides, notamment les organochlorés (lindane), certaines huiles minérales et certains hydrocarbures. Les MI présentent des risques d'effets toxiques immédiats ou différés par accumulation dans les chaînes alimentaires et des risques d'effets cancérogènes. Les déchets solides divers: Ce sont des objets divers d'origines variées, qui posent des problèmes d'esthétique (rejet sur les rives et les plages) et de gêne (avarie à des engins de pêche) et peuvent, en se déposant sur les fonds, causer préjudice à la faune et à la flore aquatique [11].

***Les détergents synthétiques***: Ils comprennent un groupe de produits qui sont à la fois émulsionnants et moussants. Ils ont plusieurs inconvénients tels que la formation de mousse sur les rivières qui apparaît à partir de 0, 3 à 1 mg/L. Leur dégradation par les bactéries peut aboutir à des molécules non moussantes mais non biodégradables qui peuvent s'accumuler dans les organismes. De même, en AEP, le goût de savon peut apparaître à des doses très faibles (quelques µg/L) [12]. Les matières colorantes: Leur déversement dans le milieu aquatique même à de très faibles concentrations, a un grand impact. Elles modifient la transparence et l'éclairement du milieu. L'action chlorophyllienne s'en trouve ralentie, la production d'oxygène en est diminuée et il y a tendance à l'installation des conditions anaérobies [13] et d'eutrophisation.

## I.8. Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [14]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [15].

## I.9. Origine de la couleur

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

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

**Tableau I.1:** groupes chromophores et auxochromes, classes par intensite croissante.

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|---|---|
| N = N : groupe azoïque | $NH_2$ : Amino |
| N = O : groupe nitroso | $NHCH_3$ : Methylamino |
| C = O : groupe cétonique ou carbonyle | $N(CH_3)_2$ : Demethylamino |
| C=C : groupe vinyl | OH: Hydroxyle |
| C = S : groupe thio carbonyle | OR: Alkoxyl |
| C=S : Sulfure | Groupes donneurs d'électrons |

**Tableau 1.2**: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur TRANSMISE.

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

## I.10. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [16]:

- *Origine naturelle :*

a) végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,…

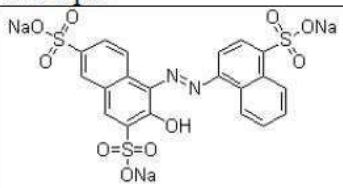
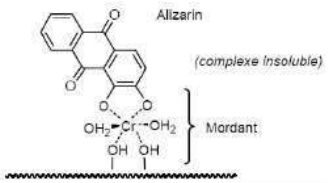
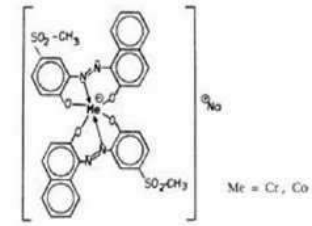
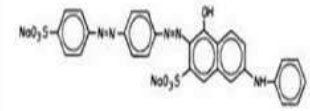
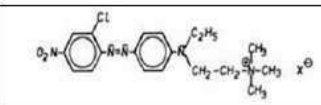
b) animale : cochenille, kernès, pourpre,…

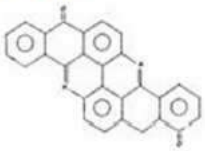
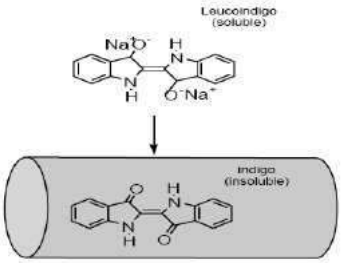
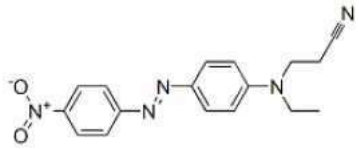
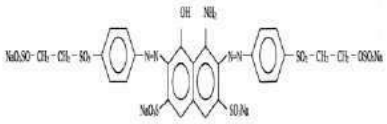
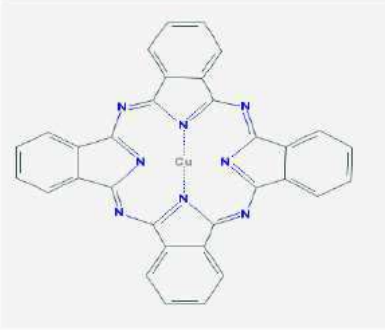
c) minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite, …..

- *Origine synthétique :*

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [17]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [18]. Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau I.3 suivant :

**Tableau I.3** : Classification des colorants synthétiques [19].

| Colorant | Application | Systèmes | Exemple |
|---|---|---|---|
| acides | - polyamide (70 à 75 %)<br>- laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques | azoïques |  |
| mordant | - laine<br>- soie | Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation |   |
| métallifères | - fibres polyamides | Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni,Cu) |   |
| Directs | - viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton | Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose |  |
| Basiques (cationiques) | Fibres : acryliques, polyamide | Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire |  |
| au Soufre | coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie | structure chimique exacte n'est pas toujours connue | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| de Cuve et leurs Leuco-esters | teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques | indigoïdes et anthraquinoniques | Colorant de cuve  Colorant leuco-esters   |
| Dispersés | Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique | - Azoïques 50%<br>- Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone.<br>**Caractéristiques :** l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible |  |
| Réactifs | | Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile |  |
| Pigments | utilisés dans les procédés d'impression | Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr. |  |

## I.11. Colorants utilisées

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants utilisées dans l'industrie de textiles et en laboratoire appartenant à des familles différentes :

- **Fuchsine basique**

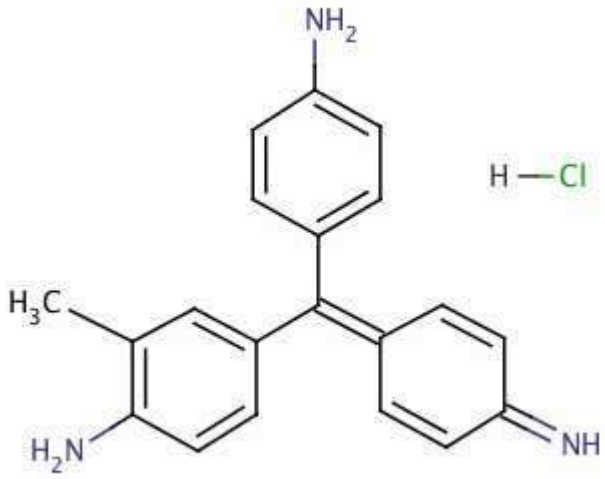



**Figure I.1:** Structure chimique de la fuchsine basique (colorant triphénylméthanique).

- Nom systématique**:** 4-[(4-Amino phényl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene) méthyl] aniline hydrochlorure.
- Famille : colorant basique.
- Formule brute : $C_{20}H_{20}ClN_3$.
- Masse molaire : 337.00 $g.mol^{-1}$
- Point de fusion: 235 °C.
- Solubilité dans l'eau : 2650 mg/L.

La fuchsine est un colorant rouge violacé. Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de_culture bactériens. Dans un tout autre domaine, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau (aussi appelés « tatouages ») persistants notamment en radiothérapie externe.

Cette substance a été brevetée par la société Renard Frères au milieu du XIX$^{e}$ siècle. Le nom de « fuchsine » est dérivé de *Fuchs* traduction de « renard » en allemand. Ce nom évoque aussi la couleur proche de celle des fleurs de fuchsia [20].

- Eosine Y

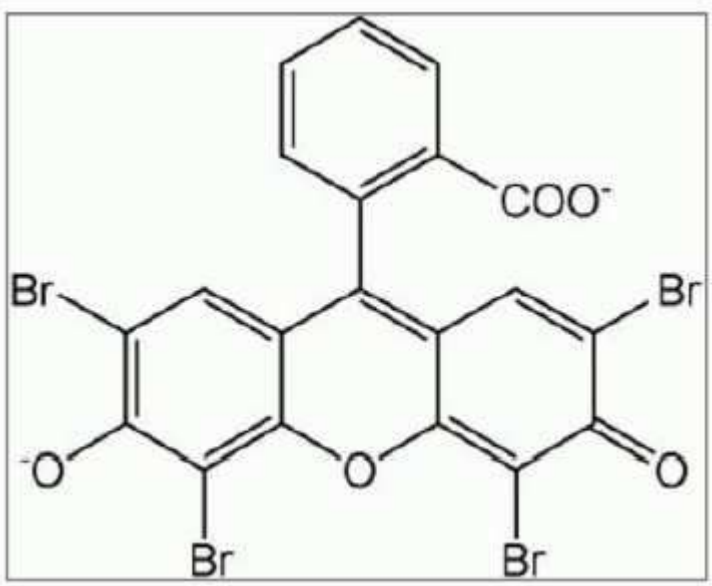



**Figure I.2 :** Structure chimique de l'éosine y (tétra-bromo-fluoresceïne).

- Nom systématique**:** 2-(2, 4, 5,7-tetrabromo-6-oxido-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl) benzoate.
- Famille : colorant acide.
- Formule brute : $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$.
- Masse molaire : 647.890 $g.mol^{-1}$
- Point de fusion: > 300 ° C.
- Solubilité dans l'eau : assez soluble.

L'Eosine est un colorant de couleur orange-rosé aux propriétés asséchantes et antiseptiques. C'est un acide, qui est considéré pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal) ; il se fixe de préférence aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations de zoologie. On l'utilise souvent avec l'Hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires. L'éosine est pour cette raison très utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries [21].

## I.12. Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

### I.12.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs, ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphtalènes (chelite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée.

### I.12.2-Toxicité des milieux aquatiques par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques…) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes…). Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements.

Ainsi une DL50 signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation. Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la cote Est des U.S.A.
- le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l.
- la fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
- le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.

### I.12.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

## I.13. Conclusion

A notre connaissance les études qui fait dans le domaine des colorants utilises dans l'industrie ou autre prouvent que leurs effets sur l'environnement et la santé humain sont considérable ainsi que leur élimination en utilisant des adsorbants a base de terre tel que l'argile est possible.

## Références bibliographique

**[1]: BATOUCHE Khaled**, « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles »,Mémoire Magister, UniversitéMentouri Constantine,**2010**.

**[2]: KadiA.,** «La gestion de l'eau en Algérie, journal-des sciences hydrologiques», 42(2) April **1997**.

**[3]: P.G.C. Campbell**et**BauduM.,** «Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science Volume 19, numéro 1», ISSN : 1718-8598 (numérique),**2006**, p23-31.

**[4]: OUBAGA NOURA**, «Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des materiaux naturels et synthetique»,Mémoire Magister, Université MouloudMeammri Tizi Ouzou, **2011**.

**[5]:A. Mohanty**, **in**: **Proc**. **Pira Int**. **Conf**, **Miami**, **FL.**, **February** 22–24, **2005.**

**[6]: DIDIER G.,**«Gonflement cristallin des montmorillonites»,Sa prévision, Thèse sci: Université Claude Benrnard, Lyon, **1972**, p109.

**[7]: MERRING J, PEDRO J.**, «Discussion à propos des critères de classification des phyllosillicates 2/1», Bulletin du groupe français des argiles, **1969**.

**[8]:BorcardD.,** Cours sur « L'homme dans la biosphère », Département des Sciences Biologiques, Université de Montréal, Canada, **2006**.

**[9]:KollerE.,** Traitement des pollutions industrielles. Edition Dunod, Paris, **2004**.

**[10]:GaujousD.**, « La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire, Edition Lavoisier»,**1993**.

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

**[12]:CaponM., CourilleuV., ValetteC.,**«Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture ettechnique»,**1999**.

**[13]:PaggaU., BrownD.**, « Chemosphere»,**1986**, p479-491.

**[14]:MooreJ.A.**, «Chimie organique moderne, travaux pratiques », Université de Delaware, Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, Masson, **1975**.

**[15]:MehdjoubiK., BelmimouniM.**, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités », Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, **2010**.

**[16]:LemonnierM., ViguierM.**, «Les textiles et leur entretien », Editions Jacques Lanore, Paris 7e, **2002**, p104-105.

**[17]:MAJAULTJ.**, « Textiles chimiques, fibres modernes », Editions Eyrolles, p161.

**[18]:LevisallesJ., CastroB., CaubèreP., JosefowiczM.**, « Chimie organique, Composés organiques complexes », Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, **1974**, p232-235.

**[19]:CHEBLI Derradji**, «Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique», Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, **2012**.

**[20]:**fr.wikipedia.org/wiki/fuchsine.

**[21]:**fr.wikipedia.org/wiki/Éosine, (mot clef: l'Eosine).

# Chapitre II

# Les argiles

## II.1. Introduction

Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets) est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [1].

Le terme roche argileuse, désigne des roches sédimentaires (ou détritiques) à grain très fin contenant au moins 50 % de minéraux argileux auxquels peuvent s'ajouter d'autres minéraux très divers, détritiques ou non (quartz, minéraux carbonatés, silice colloïdale, etc.…). Les roches argileuses se présentent macroscopiquement comme des roches tendres (rayables à l'ongle), fragiles à l'état sec et qui se brisent avec une cassure conchoïdale [2].

Elles sont douées alors d'un grand pouvoir absorbant, gonflent à l'eau et deviennent plastiques avant de perdre leur cohésion, elles se dispersent alors dans l'eau et forment une solution colloïdale dont la stabilité dépend à la fois de la nature de l'argile et des caractéristiques physico-chimiques du liquide [1].

## II.2. Généralités sur les argiles

### II.2.1. Définition

La première définition des argiles est granulométrique, c.-à-d les argiles correspondent à la fraction inférieure à 2µm d'un sol ou d'une formation géologique, et Minéralogiquement, c.-à-d les argiles correspondent à des minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des phyllosilicates qui sont formés des particules dont les unités de bases sont des feuillets de très faible épaisseur (7, 10 ou 14 nm) [3].

Les deux définitions (granulométrique et minéralogique) se recoupent mais ne sont pas équivalentes. En effet si les minéraux argileux sont le plus souvent constitués de particules inférieures à 2µm, la fraction granulométrique inférieure à 2 µm d'un sol ou d'une formation géologique comprend très souvent d'autres minéraux que les seuls minéraux argileux (quartz, silice colloïdale, carbonates, etc.). Compte tenu de la granulométrie des particules et de leur structure (association de feuillets de très faible épaisseur). Les matériaux argileux développent des surfaces spécifiques très élevées,

comprises entre 5 et 800 m2/g, ce qui leur confère des propriétés d'adsorption très importantes [4].

Les phyllosilicates sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre, ils ont été abondamment étudiés par diffraction de rayon X qui est l'outil fondamental pour leur identification et dont la structure confère à ces matériaux - comparativement à d'autres types de sols ou de roches - des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau. Le fait de parler de ces minéraux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement, le caractère argileux est lié à quatre types de critère [5] :

• 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 interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.

• Constitution chimique: ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquer. Les argiles sont toujours accompagnées d'impuretés, elles sont en conséquence constituées par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que:

• Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).

• Minéraux ferrifères : l'hématite Fe2O3, la magnétite Fe3O4.

• Carbonates : la calcite CaCO3, la dolomite CaMg (CO3)2

. • Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite Al (OH) 3.

• Matières organiques.

### II.2.2. Structure et propriétés chimiques des argiles

Du fait de leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. De par

leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes [6].

Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges, la granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales, la structure des argiles-organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables- conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes [7] :

• très grande surface spécifique (somme des surfaces externes et internes), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols.

• possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.

• La présence de charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de [8] :

- Couches tétraédriques principalement siliceuses SiO4 (l'épaisseur est de 3A, l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé de Si ou d'Al).

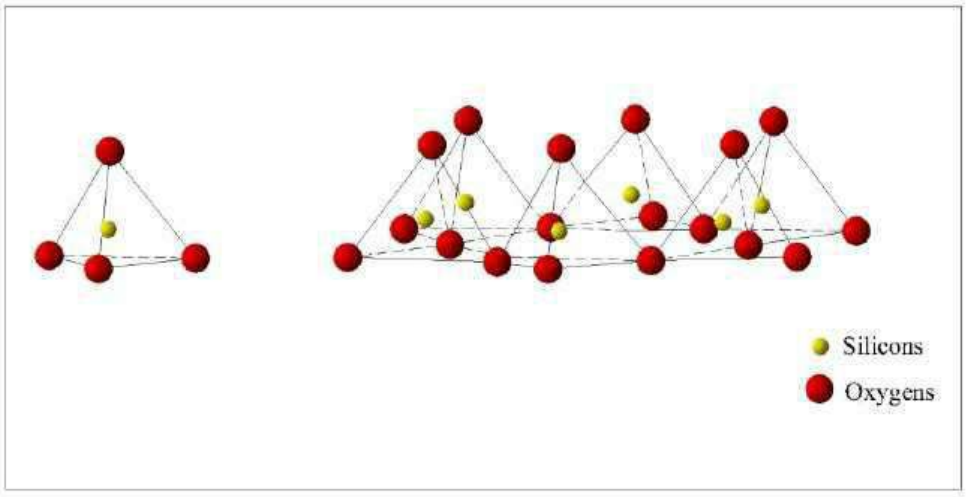



**Figure II-1:** Eléments structuraux : les tétraèdres.

- Couches octaédriques principalement alumineuses Al(OH) 6 (dont l'épaisseur est de 4A, les octaèdres ont leur sommet est occupé par des O ou des OH et leur centre est occupé par un atome d'Al ou bien par le Mg).

• Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al3+ ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique.

• Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

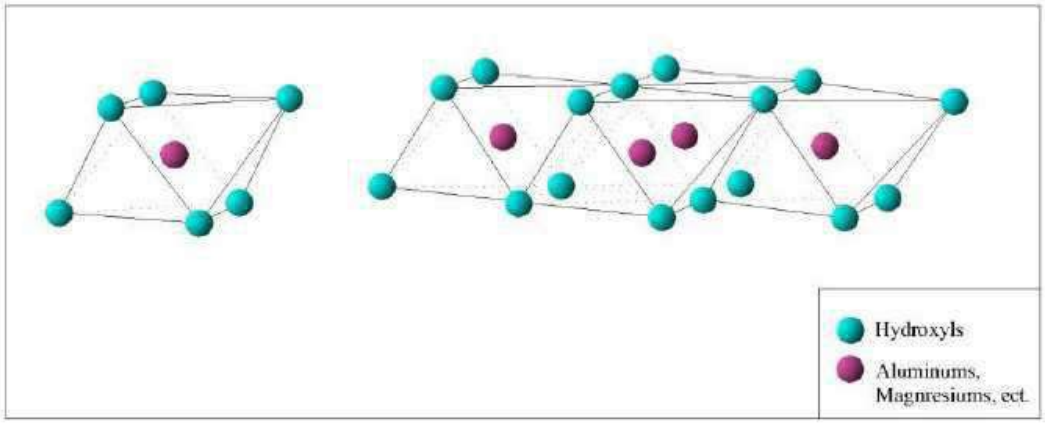



**Figure II-2:** Eléments structuraux : les octaèdres.

- Une distance caractéristique, appelée "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés, il peut exister des substances isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si4+,Al+2, Fe3+) et dans les couches octaédriques (Al3+, Mg2+, Fe2+, Li+), ces substances entraînent un déficit de charge positive qui confère à l'ensemble du feuillet une charge négative et qui est compensée à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs. [21] Cette structure cristalline des argiles induit trois propriétés physico-chimiques [9] :

• Des surfaces internes et externes importantes (700-800 m2/g pour la montmorillonite).

• Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.

• Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes). Toutes ces propriétés font des argiles les constituants minéraux les plus réactifs des sols, contribuant largement aux propriétés physiques, chimiques et biologiques des sols.

### II.2.3 Types d'argiles

**La Kaolinite :** appelée souvent "argile blanche" tire son nom de la région de Chine où elle fut découverte (Kao-Ling) pour la fabrication de la porcelaine. C'est une argile phylliteuse à deux couches contenant principalement de la silice 48% et de l'alumine 36,5%.Elle dispose d'un fort pouvoir couvrant [1].

**L'Illite :** (nom qui vient de "l'Illinois") est une argile assez commune notamment dans les sols. C'est une argile à trois couches. Dérivant des micas blancs, elle est potassique et alumineuse.

Son pouvoir d'adsorption est moyen car sa surface développée est "moyenne". Sa couleur varie du gris blanc au brun clair selon la teneur en impuretés métalliques [1].

**La Montmorillonite :** ou "Argile verte de Provence", est extraite de la mine de Mormoiron dans le Vaucluse (d'où son nom). Les montmorillonites sont des argiles gonflantes: constituées de trois couches, elles ont la possibilité de modifier l'espace entre les couches par absorption d'eau. Elles ont le plus haut pouvoir fixateur connu chez les argiles. Il en existe des variétés assez nombreuses de couleurs différentes en raison da la présence de métaux.

La montmorillonite est une argile phylliteuse à trois couches à forte concentration en silice (48,25%), bien équilibrée dans sa composition minérale (alumine 11,17%, magnésium 9,66%, fer 3,90%, potassium 3,03%…calcium, phosphore, sodium, cuivre, zinc, sélénium, cobalt, manganèse) [1].

**La Bentonite :** est un mélange naturel de plusieurs argiles gonflantes associées à de très fines particules de quartz ou d'hydroxydes colloïdaux. C'est pourquoi leur couleur varie du blanc crème au brun, vire au gris foncé. Ces propriétés particulières – viscosité, plasticité, retrait-gonflement, pouvoir liant – découlent de leur structure cristalline en feuillets [10].

**Les sépiolites et les palygorskites :** ou argiles magnésiennes sont des argiles constituées non pas de feuillets mais de tubes empilés, cela leur permet d'adsorber des gaz. La sépiolite est utilisée comme litière à chat par exemple.

Il existe beaucoup d'autres familles au comportement varié, mais elles sont rarement pures dans le commerce. Sauf peut-être les vermiculites utilisées en cultures légumières et en isolation [11].

### II.2.4. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....) [12].

Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, deux grandes classes sont définies [2] :

• Les argiles phylliteuses.

• Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches [13].

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents. Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates [14]:

• type 1/1 (Minéraux à 7 Å).

• type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).

• type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

**Les minéraux de type 1/1(ou T-O):** Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite [15].

**Les minéraux de type 2/1(ou T-O-T):** Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des

vermiculites et celui des micas, ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes [16] :

• Pas de substitution isomorphe.

• Des substitutions octaédriques.

• Des substitutions tétraédriques.

• Dans la première situation, tous les sites octaédriques sont occupés par Mg2+ (pas de substitution isomorphe). En conséquence, il n'y a aucun déficit de charge sur la surface. Les feuillets sont alors électriquement neutres et présentent une grande stabilité vis-à-vis de l'eau, exactement comme dans le cas des argiles T-O.

• Dans le cas où il y a une substitution isomorphe, il existe un déficit de charge (souvent négatif) sur la surface des feuillets, qui est compensé naturellement par les cations compensateurs. Le déficit de charge qui en résulte est compensé dans l'espace interfoliaire par des ions potassium K+ qui assurent des liaisons fortes entre les feuillets est compensé par l'introduction dans l'espace interfoliaire.

**Les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O):** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [17].

## II.3. La bentonite

La bentonite est une argile colloïdale naturelle découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Benton dans le Wyoming. Par rapport aux autres argiles, la bentonite a la propriété de gonfler au contact de l'eau en donnant un gel plus ou moins épais. De très nombreux gisements ont été découverts dans le monde. Selon leur origine les bentonites présentent des propriétés différentes [18].

### II.3.1. Origine de la bentonite

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

fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,…, etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [19].

### II.3.2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinte au bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par in minéral argileux appelé montmorillonite [20].

## II.4. Structure des smectites

Ce sont des phyllosilicates constituées par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques (figure). La constitution minéralogique la plus importante de cette famille est la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns [21].

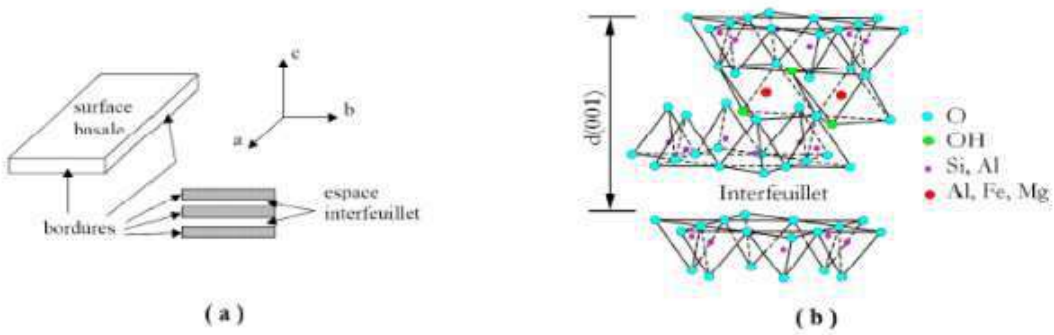



**Figure II-3 :** a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

### II.4.1. La montmorillonite

Nous allons maintenant nous restreindre à l'étude de la montmorillonite parce que c'est sur cette smectite que nous avons travaillé pour la réalisation des nano-composites liquide ionique/ argile.

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [22].

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant. Endel et Wilm. Marchal, le feuillet représenté dans la Figure II-4 est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre les quelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14Å, épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8Å pour une montmorillonite séchée à110°C) [23].

La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de 90m2/g [24].

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la Figure II-4 la présentation des trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.

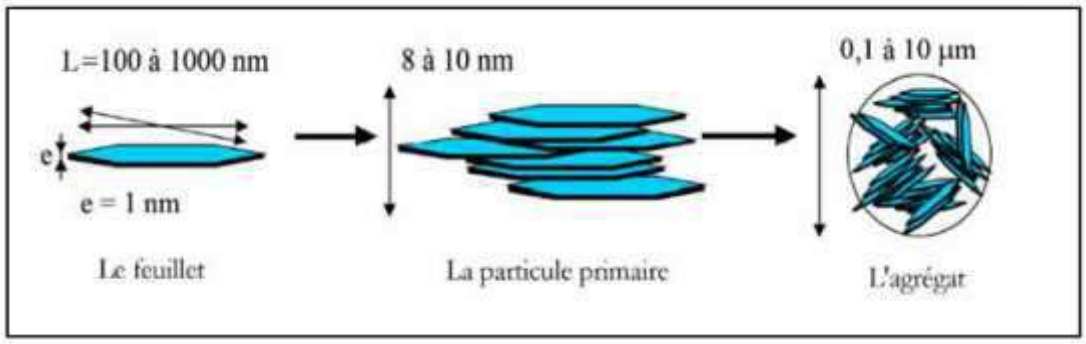



**Figure II-4:** Structure multi-échelle de la montmorillonite.

### II.4.1.1. Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables [25].

### II.4.1.2. Le cristal

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement de feuillets, leur nombre détermine l'épaisseur du cristal, les cristaux sont constitués d'un nombre variable de feuillets (3 ou 4 pour les smectites jusqu'à plusieurs dizaines pour les chlorites). Les cristaux de smectites sont très petits (cristallites de moins de 1µm) et ont une épaisseur très faible (quelque nm, c -à -d quelque feuillets) [26].

### II.4.1.3. La particule

Plusieurs cristaux peuvent s'associer pour former une particule, l'empilement de feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entres les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu prés constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [27].

### II.4.1.4. Les agrégats

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces colombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la Figure II-4 [28].

### II.4.1.5. Microstructure

Les montmorillonites ont différentes présentation structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle. , nous présentons dans cette partie différents caractères spécifiques structurale multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0.1-10 µm l'agrégat). Et celles-ci sont présentées par le schéma suivant [29]:

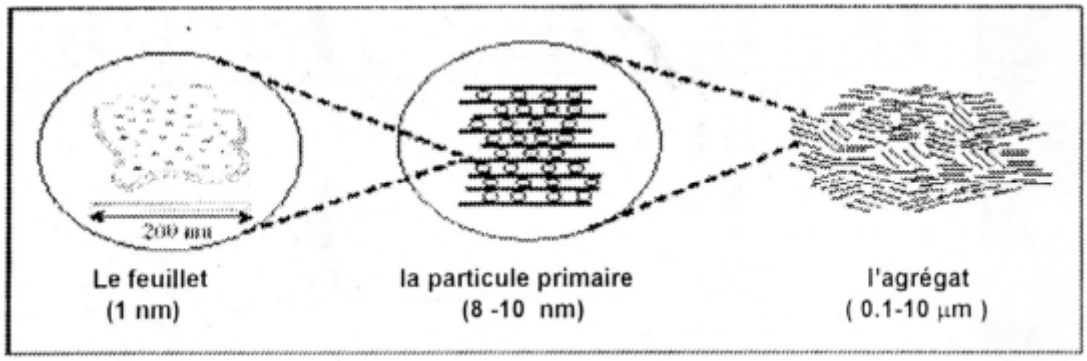



**Figure II-5 :** Structure multi-échelle de la montmorillonite.

### II.4.1.6. Caractéristiques physiques des montmorillonites

Pour définir une smectite de façon très précis. Il faut passer au plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

## II.5. Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles [30] :

### II.5.1. La capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li+, Na+, K+, Ca2+, ou Mg2+) susceptibles 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). 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 de mesure de 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 NH4+, ou Ba2+, 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 étudie. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

**• La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)**

La plus fréquente est la substitution de Al3+ par Mg2+ dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

**• Les phénomènes de bordure (CEC externe)**

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH.

**Tableau II-1:** Caractéristiques des minéraux.

| Minerai | La capacité d'échange cationique (meq /100g) |
|---|---|
| Kaolinite | 3-15 |
| Montmorillonite | 80-150 |
| Illite | 10-40 |
| Vermiculite | 100-150 |
| Chlorite | 10-40 |

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est la plus important (dans la gamme de 80-150 meq /100g) parmi tous les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement [31].

### II.5.2. La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé [32].

**Tableau II-2:** La surface spécifique de quelques minéraux argileux.

| Minéral | Surface interne (m 2/g) | Surface externe (m 2/g) | Surface totale (m 2/g) |
|---|---|---|---|
| Kaolinite | 0 | 10-30 | 10-30 |
| Illite | 20-55 | 80-120 | 100-175 |
| Smectites | 600-700 | 80 | 700-800 |
| Vermiculite | 700 | 40-70 | 760 |
| Chlorite | - | 100-175 | 100-175 |

### II.5.3. La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives: on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre [33] :

• Les minéraux argileux de type 1/1 n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface, la couche tétraédrique est totalement occupée par $Si^{4+}$ et la couche octaédrique est totalement occupée par $Al^{3+}$ ou $Mg^{2+}$. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches, ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend ces argiles stables et leur structure- notamment la distance entre les feuillets- n'est pas affectée par la présence d'eau, elles n'ont aucune capacité à gonfler.

• Dans le cas des minéraux argileux de type 2/1, le groupe des smectites présentant les propriétés de gonflement, qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. En raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires, le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit : $Li^{+} > Na^{+} > Ca^{2+} > Fe^{+} > K^{+}$.

Deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux : le gonflement interfoliaire et le gonflement interparticulaire.

**• Le gonflement interfoliaire (cristallin)**

Le gonflement cristallin intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse, il permet une augmentation de distances interfoliaires de 0,96 à 2 nm et il dépend du nombre de couches de molécules d'eau adsorbées entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et des chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, le gonflement interfoliaire présente une ampleur très importante [34].

**• Le gonflement interparticulaire (osmotique)**

Appelé aussi le gonflement osmotique ou le gonflement macroscopique, macroscopique par rapport à l'eau qui prend une échelle macroscopique, il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre les feuillets. Contrairement au gonflement interfoliaire, le gonflement interparticulaire a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles.

## II.6.Conclusion

Les argiles sont largement utilisées dans le domaine industriel mais spécialement dans le domaine de traitement et d'adsorption a cause de ses propriétés physico-chimique tel que la grande surface spécifique ainsi que leur basse prix de revient

## Références bibliographiques

**[1]:BATOUCHE Khaled,**« Intercalation de liquides ioniques dans les argiles », Mémoire de Magister, Université MentouriConstontine », **2010.**

**[2]:AMIROUCHE Leila,** « Etude de pouvoir du sorption», Mémoire de Magister, Université MouloudMeamri TIZI-OUZOU, **2011**.

**[3]:GuptaV.K, Suhas,** « Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review, J. Environ. Manage. 90, 2313–2342 »**, 2009**.

**[4]:Demirbas A**, « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, J. Hazard. Mater. 167, 1–9 », **2009.**

**[5]:Forgacs E., Cserháti T., OrosG.,** « Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Environ, Int,p30, 953–971 », **2004.**

**[6]:AnlikerA.,** « Ecotoxicology of dye stuffs a joint effort by industry, Ecotoxicol, Environ, Safety», vol 3, **1979**, p59-74 ».

**[7]:**« DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes »,**2000.**

**[8]:ZollingerH.,** « Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y»,**1991.**

**[9]:Pédro,** « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol », Edition Masson, **1994.**

**[10]:DERAFA Garmia**, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques»,Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif, **2014, p7, p13**, **p21**.

**[11]:PEDRO G.,** « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol », EDSDuchaufour Ph., et SouthierB.,Masson, Paris5p,MERINGJ On the hydratation of montmorillonite,Farday Soc.42B,**1994.1946,** pp205-219.

**[12]:Millot G.,** « Géologie des argiles, Edition Masson », Paris, **1964.**

**[13]:Morel R.,** « Les sols cultivés. Lavoisier, Tec et Doc, Paris »,**1989.**

**[14]:Eslingere**et**Peaver** « Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22.Soc, Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA », **1988**.

**[15]:Moore D.M.ET Renolds R.C.** « X-ray diffraction and the identification and analysis of clqy: ineralsOxford Univ Press New York, 332 p »,**1989.**

**[16]:CaillèreS.,** et **HeninS.,** « Minéralogie des argiles, 1ère Edition», Masson- Paris **1963.**

**[17]:Baize D.,** « Guide des analyses en pédologie », INRA,**2000.**

**[18]:Michel. Aubineau, Alin. Bermond, Jacqes. Bougler, Bertrand. Ney et Jean. Roger-Estrade.,** « Le monde Qgricole au XXIe siècle sous la direction de MARCEL MAZOYER», édition Mathilde Majoral assistée de Nora Schah, P59, 60/767.

**[19]:SpositoG.,GrassoD.,** « Surfactant Science Series »,p85, pp207-249 **1999.**

**[20]:DeribereM., EsmeA.,** « La Bentonite », Dunod, Edition 2, **1943**.

**[21]:BardonCh., M.T. Bieber, CuiesL., Jacquine C.,** et**NectowmA.,**« Revue de l'institut français du pétrole (I.F.P) »,**1983.**

**[22]:Clavetr R.,** « Hydratation de la montmorillnite et diffusion des cations compensateurs.I. Saturation par des cations monovalents, Ann.Agnon», **1973**, p24, pp77-133.

**[23]:AnpoM.,ShimaT., KodamaS., KubokawaY.,** « Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates», J Phys Chem, **1987.**

**[24]:Le Pluart L., DuchetJ.,SautereauH.,Halley P.,and J. -GerardF.,** « Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors Appl», Clay Sci. 25, pp207-219, **2004.**

**[25]:Mathieu Sicaud,MeringA.,Perrin Bonnet J.,** « Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations, Bull, Soc, Miner, Cristal», 74, 439-455, **1951**.

**[26]:Le Pluart L.,** « Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux», Thèse de Doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2002**.

**[27]:Jean Cos.et Guy sanglera.** « Cours pratiques de mécanique des sols», 3$^{eme}$ édition, ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X,**1981.**

**[28]:Duaufour P.,** « Pédologie,Pédogénèse et classification **»,**Masson, Paris,**1977.**

**[29]:Besson G.,Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H.,** «Organisation interne du feuillet », Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris,**1990.**

**[30]:Alain MEUNIER** « Argiles, Edition scientifique GB »,**2002.**

**[31]:Adel BENCHABANE,** « Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles – polymères, Effets de l'ajout de polymères», Thèse de Doctorat, université de Louis Pasteur –Strasbourg, **2006,**

**[32]:K.S. Abou-El-Sherbini, M.M.Hassanien** « Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper (II). Journal of Hazardous Materials p184, pp654–661 », **2010.**

**[33]:AkcayG.,AkcayM., YurdakocK.,** « The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution», J. Colloid and Interface Sci. p296, pp428-433,**2006.**

**[34]:El MouzdahirY., et al** « Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals, Desalination » p250, pp335–338, **2010.**

# Chapitre III

# Adsorption

## III.1. Généralités sur l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [1] et à une réduction des quantités adsorbées, l'exothermicitè d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

## III.2. Définition

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent s'accumuler naturellement à la surface d'un matériau, soit en une couche monomoleculaire (monocouche) soit en couches multiples, d'où la constatation de propriétés particulières différentes de celles de l'ensemble. Par exemple dans le cas des solutions, à toutes interfaces, il y a augmentation des concentrations de certaines molécules. On dit qu'il y a adsorption de ces molécules [2].

## III.3. Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées, on distingue deux types d'adsorption: physisorption et chimisorption.

### III.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procèdes d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-a-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du

solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals [3] correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et nom spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

### III.3.2. L'adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées .Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [4] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [5] Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

## III.4. Cinétiques d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [6].

**1**-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**2**-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers 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 [6].

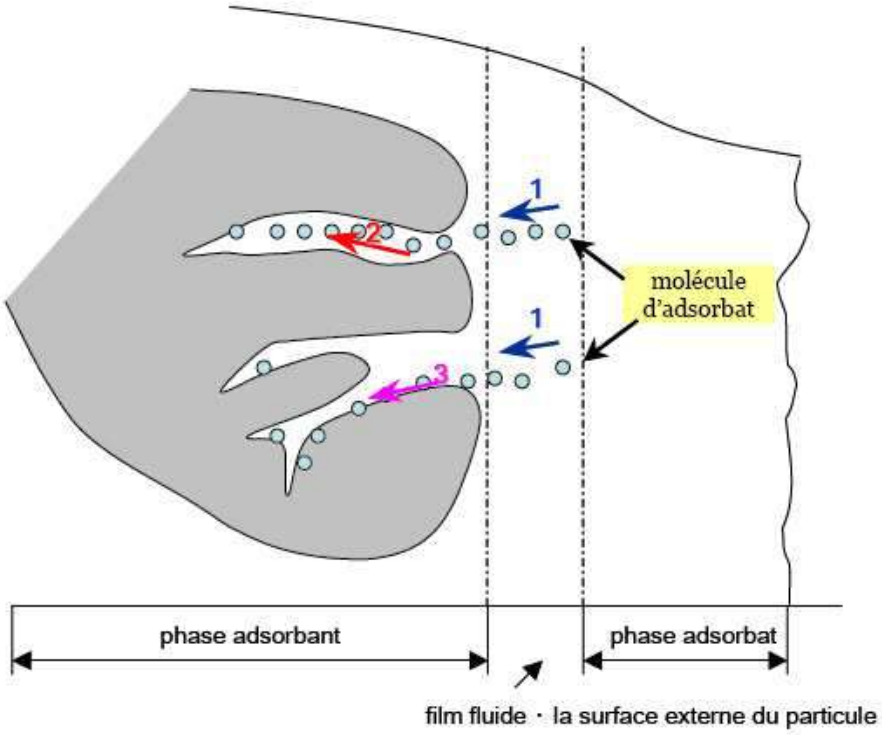



**Figure III.1 :** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :

1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface [7]

## III.5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des l'équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant [8]. Trois cas de figure peuvent se présenter :

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.

3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection –dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant 't' est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant 't' et son état à l'équilibre ;
- Sur la diffusion : la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire [8].

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

### III.5.1. Modèles basés sur la composition des milieux

- **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre**

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant 't' est proportionnelle à la différence entre la qualité adsorbée à l'équilibre, $q_e$ et la quantité qt adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par lagergreen.

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k1\,(q_e - qt) \qquad \text{(III. 1)}$$

Avec

$q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg $g^{-1}$)

t : le temps de contact (min)

$k_1$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ($min^{-1}$)

L'intégration de l'équation (1) donne :

$$Log(q_e - qt) = \log q_e - \left(\frac{k1}{2.303}\right)t \qquad \text{(III. 2)}$$

- **Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre**

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq}{dt} = k2\,(q_e - qt)^2 \qquad \text{(III. 3)}$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k2.{q_e}^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \qquad \text{(III. 4)}$$

Avec

$K_2$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g $mol^{-1}$ $min^{-1}$)

$q_e$ : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg $g^{-1}$)

La quantité d'adsorption à l'équilibre ($q_e$) et la constante du pseudo second ordre taux $k_2$ peuvent être déterminée expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / $q_t$ en fonction de T.

### III.5.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

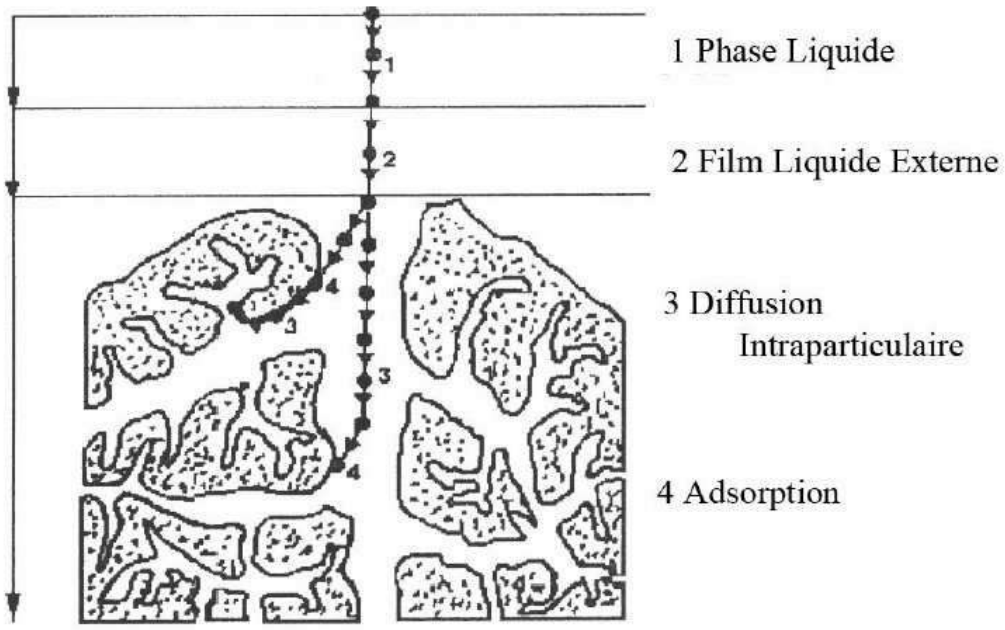



**Figure III.2 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [9].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [10] :

1)- **Diffusion** de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- **Diffusion extragranulaire** de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- **Transfert intragranulaire** de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- **Réaction d'adsorption** au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

## III.6. Les facteurs influençant l'équilibre l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci après :

### III.6.1. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime

de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiple encore sa porosité totale.

### III.6.2. Porosité

La porosité est liée à la réparation de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

### III.6.3. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

### III.6.4. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [11].

### III.6.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine….).

### III.6.6. pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

### III.6.7. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie

d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques.

## III. 7. Isotherme d'adsorption

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide d'« isothermes d'adsorption ». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée [12].

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ($q_e$) et la concentration sous laquelle elle a lieu ($C_e$). Il s'agit de relation non cinétiques qt=f ($C_e$), que l'on nomme isothermes.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté $C_0$ et la concentration finale du soluté C. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre $q_e$ est donnée par l'équation suivante [13] :

$$q_t = (C_0-C_e)\ V\ /m \qquad \text{(III.5)}$$

Avec

$q_t$ : quantité adsorbée (mg $g^{-1}$) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

$C_0$ : concentration initiale de l'adsorbat (mg $l^{-1}$) ;

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

Donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et adsorbat.

### III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenet considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées. Ces classe sont repésentées sur la fiqure ( III.3). le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importatntes sont les suivantes :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

### III.7.2. Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le meme à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution Kd ($l.Kg^{-1}$) .

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

### III.7.2. Les isothermes de type L

Le modèle de langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la somution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant .

### III.7.3. Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas etre distinguée de l'infini, meme si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

### III.7.4. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoidale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moinsc deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autre molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative .

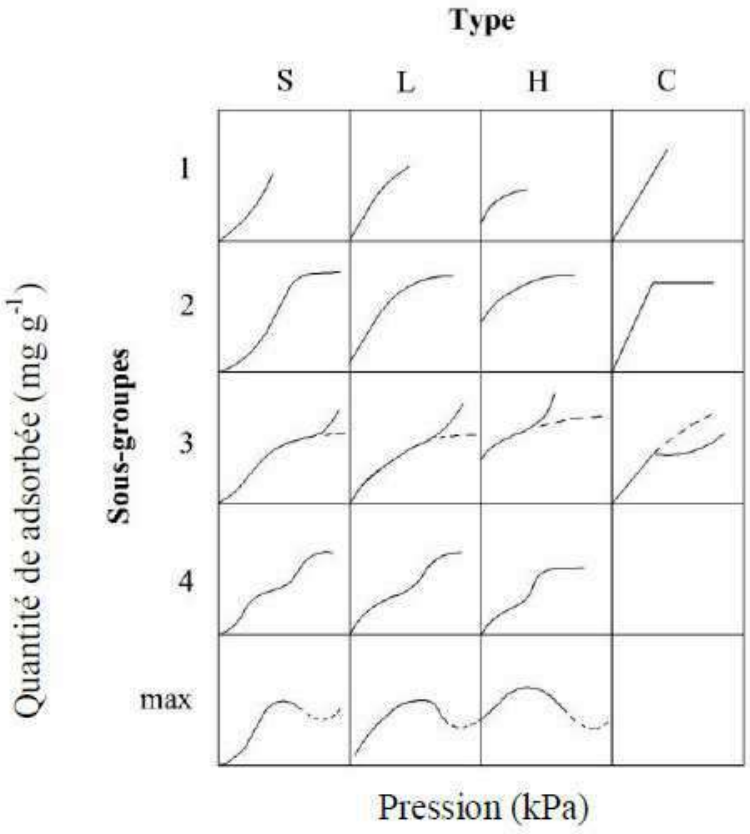



**Figure III.3 :** Classe des isothermes d'après Gilles et al.

## III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature scientifique pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution [14].

### III.8.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées selon l'équation suivante ;

$$qe = Kf\,.Ce \qquad \text{(III.6)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$K_f$ : constante relative à la capacité d'adsorption

Ce : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (en $mg.L^{-1}$)

$q_e$: quantité adsorbée à l'équilibre exprimée (en $mg.g^{-1}$)

La constante « n », donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n (0,1 < n < 0,5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que celles les plus élevées révèlent une adsorption modérée (0,5 < n < 1) ou faible (n > 1). La constante « n » est très souvent remplacé par « 1/n » qui désigne aussi le facteur d'hétérogénéité [15].

### III.8.2. Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir (III.7) est le plus simple. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène où chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat. Dans ce modèle, l'équation est réversible puisque le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal à celui de molécules qui la quittent [16].

$$q_e = q_{\max} \frac{k_1 C_e}{1 + k_1 C_e} \qquad \text{(III.7)}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_e$ : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse ($mg.g^{-1}$)

$q_{max}$ : quantité maximale d'adsorption après extrapolation ($mg.g^{-1}$)

K : constante d'équilibre de l'adsorption ($L.mg^{-1}$)

$C_e$: concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide ($mg.L^{-1}$)

Cette représentation de la fonction de saturation de Langmuir est celle donnée par Stumm et Morgan.

## III.9. Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances régissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N.Zélinski) [17], qui permit

de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc.…), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou qu'on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

## Références bibliographique

**[1]:Michel D.,** « Annuaire des minéraux du Canada »,**2003.**

**[2]:AléexéevV.,**« Analyse quantitative», Édition mir, Moscou, 3eme édition revu.Moscou, **1980.**

**[3]:Aipea** « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February »,**1996**.

**[4]:Aipea** « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February », **1996.**

**[5]:Jean Cos** et **Guy Sanglera,** « Cours pratiques de mécanique des sols», 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X,**1981.**

**[6]:Lauwerys R.,**«Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles», 3eédition,Masson, Paris, **1990.**

**[7]:Z.Bouberka, S., Kacha, M., Kameche, S., Elmaleh, Z., Derriche.,** «Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays» , Journal of Hazardous Materials, V.119, Issues 1-3, ( March **2005**), .

**[8]:ERRAIS Emna,** «Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption des colorants anioniques», Thèse de doctorat, université de strasbourg **2011**.

**[9]:MN.Bakara,«**élimination des colorants de synthese par adsorption et par oxydation»,thèse de doctorat ,**2008**.

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

**[11]:Madani amineM,.**«Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite»"mémoire de master, université Mohamed Khaider- Biskra (**2014**).

**[12]:BOUGDAH Nabil**, «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», Mémoire de Magister, université 20 Aout 55, Skikda, **2007**.

**[13]:BennajahM.,** «Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift », Thèse de Doctorat, École doctorale : Mécanique, énergétique, génie civil, procédés, (Décembre **2007**).

**[14]:ElarfaouiBenaomarA.,** «Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires », thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, **2010**.

**[15]:ShaobinW., EkoA.,** «Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite» , Journal of Colloid and Interface Science, **2007**.

**[16]:HamsasS.,** « Contrebutions à l'étude de la décoloration des eaux sur grognons d'olives valorises. Etudes dynamiques», Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, **2008**.

**[17]:KIR EEVv.,** «cours de chimie physique Edition MIR». Moscov URSS **1975**

# Chapitre IV

# Matériels et méthodes

# IV.1. Matériels

### IV.1.1. Solutions et produits utilises

- Argile bentonite (en poudre)
- Argile montmorillonite (en poudre après traitement)
- Colorant fuchsine basique en poudre ($C_{20}H_{20}CIN_3$, M= 337,85) de type Panreac
- Colorant éosine Y en poudre
- Ethanol
- Mgo : Oxyde de maghnésium (M= 40 mol/g)
- Papier filtre (d= 0,45 µm).

### IV.1.2. Appareillage

- Etuve (MEMMERT)
- Agitateur (HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min)
- Thermomètre chektemps °C
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (UV-mini 1240 SHIMADZU)
- FTIR Spectrophotomètre infrarouge (SHIMADZU)
- Centrifugeuse (EBA 20 HETTICH zentrifugen)
- Balance de précision (METTLER)
- pH mètre (HANNA instruments HI8519N)
- conductimètre (HANNA instruments)

# IV.2. Méthodes

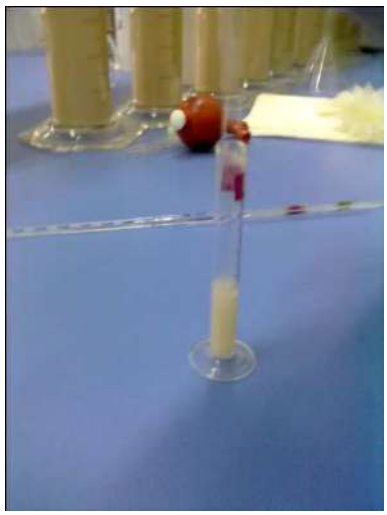
### IV.2.2. Préparation d'adsorbant

#### IV.2.2.1. Purification de la bentonite

L'échantillon brute, qui provient du milieu naturel contient de par sa formation des impuretés qu'il est préférable d'éliminer. Parmi elles, se trouvent de la silice libre, du quartz, de la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont du fer. Donc le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes ces phases cristallines, ensuite la récupération de la montmorillonite en effectuant les opérations unitaires suivant :

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste a débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, calcite,…, etc.) de la bentonite brute, nous avons procédé à

une purification qui permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de tailles inférieures a 2 micromètres. La fraction montmorillonitique, dont la taille inferieure à 2 µm, a été récupérer jusqu'à l'épuisement total de la quantité de la montmorillonite contenue dans ces éprouvettes



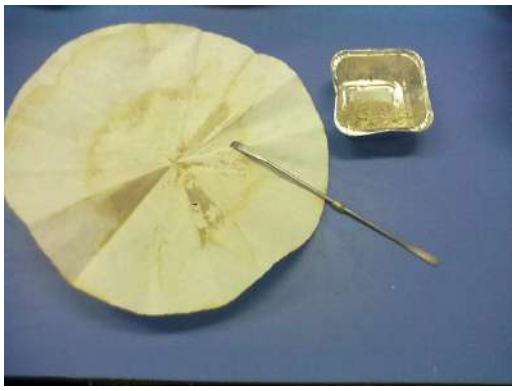
- Filtration de la phase qui contient la montmorillonite par un filtre de diamètre : 0,45µm



- Séchage des filtres pendant 24h a l'aide de l'étuve à T° : 105°C



- Élimination de la couche séché a partir des filtres afin d'avoir la montmorillonite en poudre après bouillage



### IV.2.2.2. Caractérisation de la montmorillonite

- **Humidité**

Peser 10 ± 0.01g de la terre décolorante puis sécher à l'étuve jusqu'à poids constant pendant 2heures à une température de 105°C.

Peser l'échantillon séché.

Teneur en eau exprimée en pourcentage massique est donnée par la formule suivante:

$$H(\%) = \frac{(M_0 - M_1)}{M_0} 100$$

Avec H (%) : l'humidité,

$M_0$ : masse de la bentonite avant séchage (g),

$M_1$ : masse de la bentonite après séchage (g).

- **Masse volumique apparente**

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse $M_0$ du de la bentonite, broyé et séché, dans une éprouvette de volume $V_0$ égal à 10 ml. La masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{M_0}{V_0}$$

Avec $\rho_{app}$ : masse volumique apparente ($g/cm^{3)}$,

$M_0$ : la masse du biosorbant (g),

$V_0$ : volume du pycnomètre ($cm^3$).

- **Masse volumique réelle**

La masse volumique réelle a été déterminée en introduisant une masse $M_0$ de de la bentonite broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 $g/cm^3$ à la température d'expérience qui est égale à 25°C. La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous

$$\rho_r = \frac{M_0}{V_0 - V_T} = \frac{M_0}{\left(V_0 - \frac{M_E}{\rho_E}\right)}$$

Avec

$\rho_E$ : masse volumique de l'éthanol $\rho_E$ =0,8172 $g/cm^3$

$\rho_r$ : masse volumique réelle ($g/cm^3$)

$M_0$ : masse de biomasse qui occupe le volume $V_0$ du pycnomètre (g),

$M_E$ : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

- **Surface spécifique par unité de volume de la solution**

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante

$$S = \frac{6\,C_B}{d_p.\,\rho_{app}}$$

Avec

S : surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution ($m^2/m^3$),

$C_B$ : concentration de la bentonite $C_B = 1{,}5.10^{+3}$ $g.m^{-3}$

$d_p$ : diamètre moyen du grain de la bentonite $d_p = 2.\ 10^{-6}$ m,

$\rho_{app}$ : masse volumique apparente de la bentonite ($g.cm^{-3}$).

- **Surface spécifique par unité de masse des particules**

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante:

$$A = \frac{6}{\rho_{app}.\,d_p}$$

Avec

$d_p$ : diamètre moyen du grain du biosorbant $d_p$ (m),

$\rho_{app}$ : masse volumique apparente du biosorbant ($g/cm^{+3}$),

A : surface spécifique de la biomasse ($m^2.g^{-1}$),

- **Colloidalité**

La colloidalité est déterminée par une mise en suspension de 4 g d'argile brute dans 100 ml d'eau, auxquels on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. On agite la suspension pendant quelque temps puis on la laisse au repos pendant 24 heures.

La colloidalité C de la bentonite est mesurée, en appliquant la formule suivante:

**C = 100 – V**

C : colloidalité en %

V : volume du surnageant en ml

100 : volume d'eau versé en ml

- **pH (10% suspension)**

On mélange 10g de la bentonite avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre

- **Conductivité**

On mélange 10g de la bentonite avec 100ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure La conductivité de la solution grâce à un conductimètre

### IV.2.3. Méthodes de calculs

#### IV.2.3.1. Courbe d'étalonnage

Afin d'obtenir la courbe d'étalonnage de la fuchsine basique et de l'éosine Y on a effectué les préparations suivante :

**-Fuchsine basique et éosine Y :**

- Lecture de l'absorbance de chaque concentration à l'aide de l'UV-VISIBLE

### IV.2.4. Spectrophotométrie

#### IV.2.4.1. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.




#### IV.2.4.2. Le domaine spectral UV-VIS

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm.

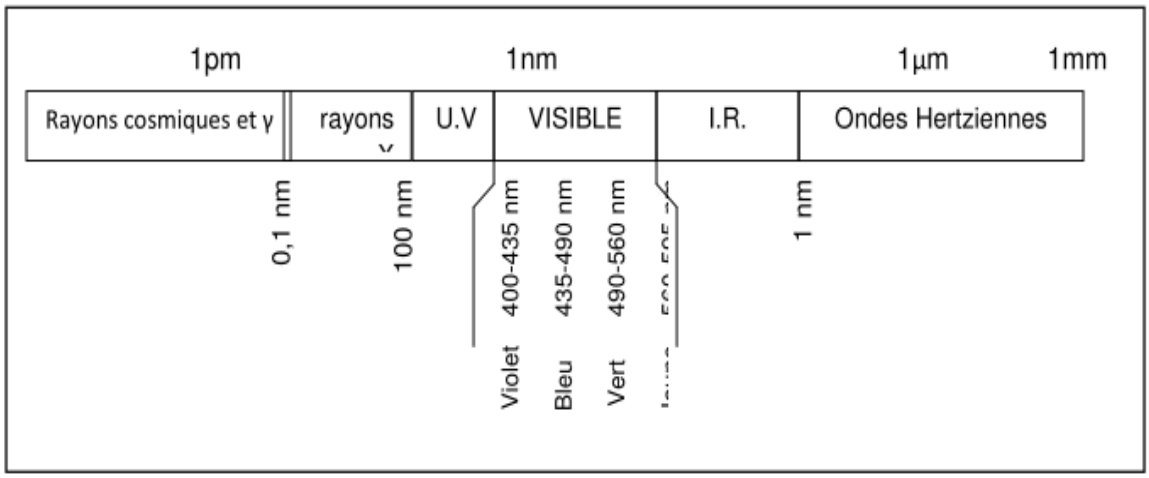



**Figure IV-1 :** le domaine spectral UV-VISIBLE

### IV.2.4.3. Analyse quantitative (Loi de l'absorption moléculaire (loi de Béer-Lambert))

Les mesures de l'UV/visible reposent sur la loi de Béer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

Loi de Béer- Lambert : $A = \varepsilon . l . c$

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ε:Coefficient d'absorption moléculaire (l. mol -1 .cm -1).

L : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

C : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

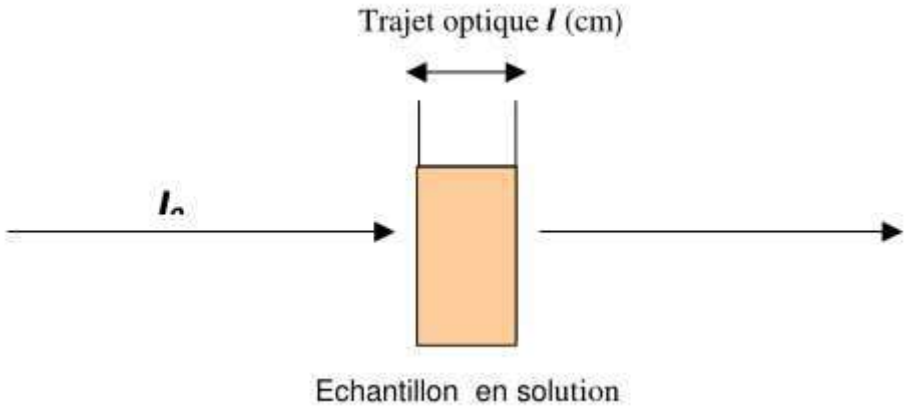



**Figure IV-2 :** le trajet optique

**IV.2. 5. Calcul des quantités adsorbées :**

La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-VIS. La quantité du colorant adsorbé ($q_e$) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_o - C_e) / CB$$

**$q_e$** : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

**$C_o$** : Concentration initiale en colorant (mg/l).

**$C_e$**: Concentration en colorant à l'équilibre (mg/l).

**$C_B$**: Concentration d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l).

- Taux de décoloration R(%)

$$R\,(\%) = 100 * (C_o - C_e) / C_o$$

### IV.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) La spectroscopie IR



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

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

- L'élongation : avec variation de la distance interatomique.
- La déformation angulaire : avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes. La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique.

Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance. Le spectre infrarouge est donc porteur d'information sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau, il permet d'identifier des composés organiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou

greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisée sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) piloté par un microordinateur, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm-1.

# Chapitre V

# Résultats et discussions

## V.1. Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption de la fuchsine et de l'éosine comme polluant organique, sur l'argile et les composites montmorillonite/argile comme matériaux naturels adsorbants, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides.

## V.2. Caractérisation de la Bentonite

Les solutions préparées ont été suivies par la spectrométrie UV-Visible afin de contrôler le comportement de l'argile dans différentes conditions ainsi que par la mesure de l'infrarouge et les résultats sont les suivants

### V.2.1. Caractérisation par infrarouge (IR)

Afin de mettre en évidence les structures moléculaires de notre adsorbant la bentonite, nous avons eu recours à la spectrophotométrie infrarouge comme méthode d'analyse complémentaire.

Les spectres infrarouges des échantillons sont représentés dans les figures (V.1 et 2).

L'analyse spectroscopique IR de ces figures permit d'identifier les différents groupements fonctionnels qui constituent la structure de l'argile avant et après l'adsorption.

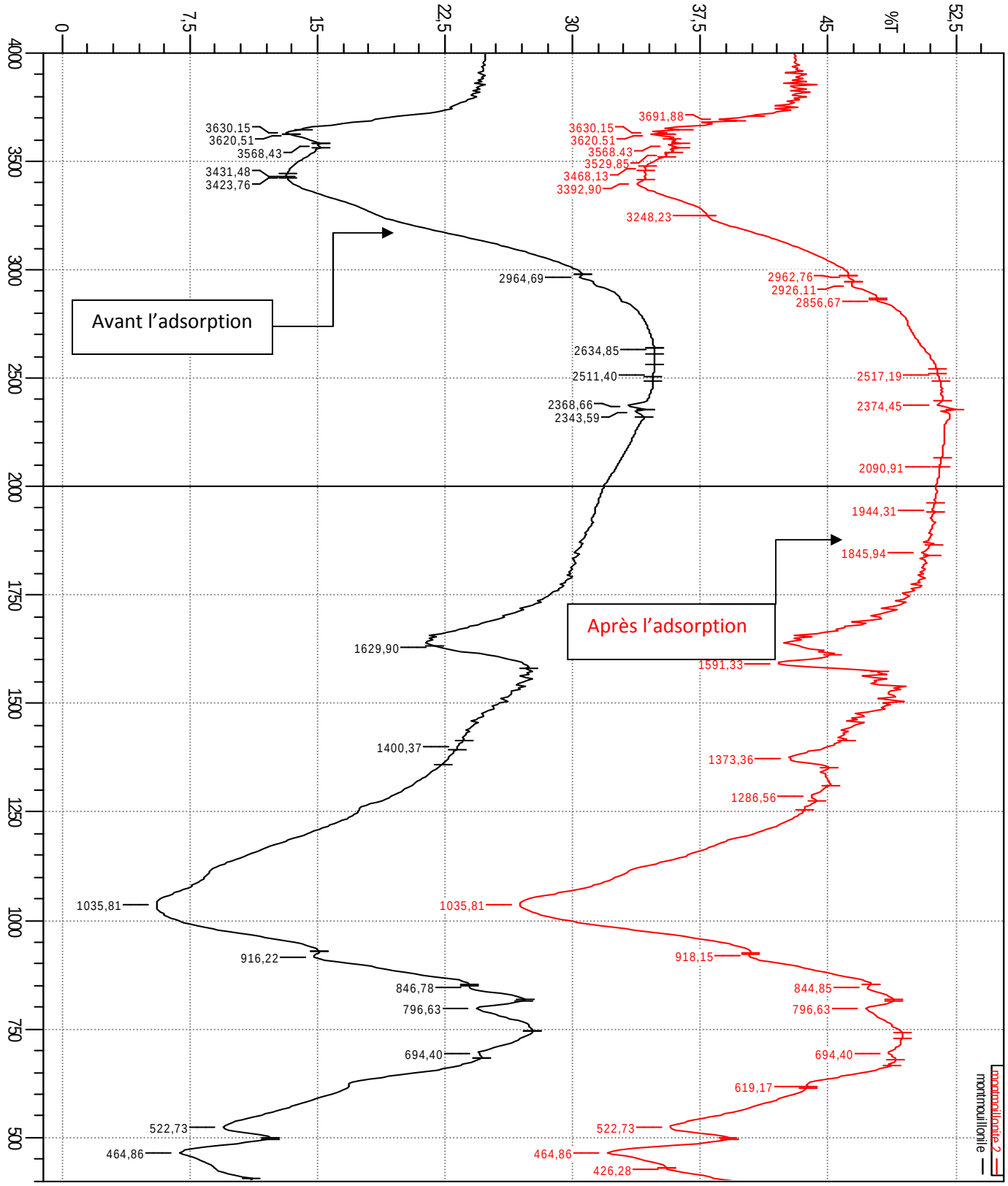



**Figure V.1 :** Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile Avant et après l'adsorption de la fuchsine.

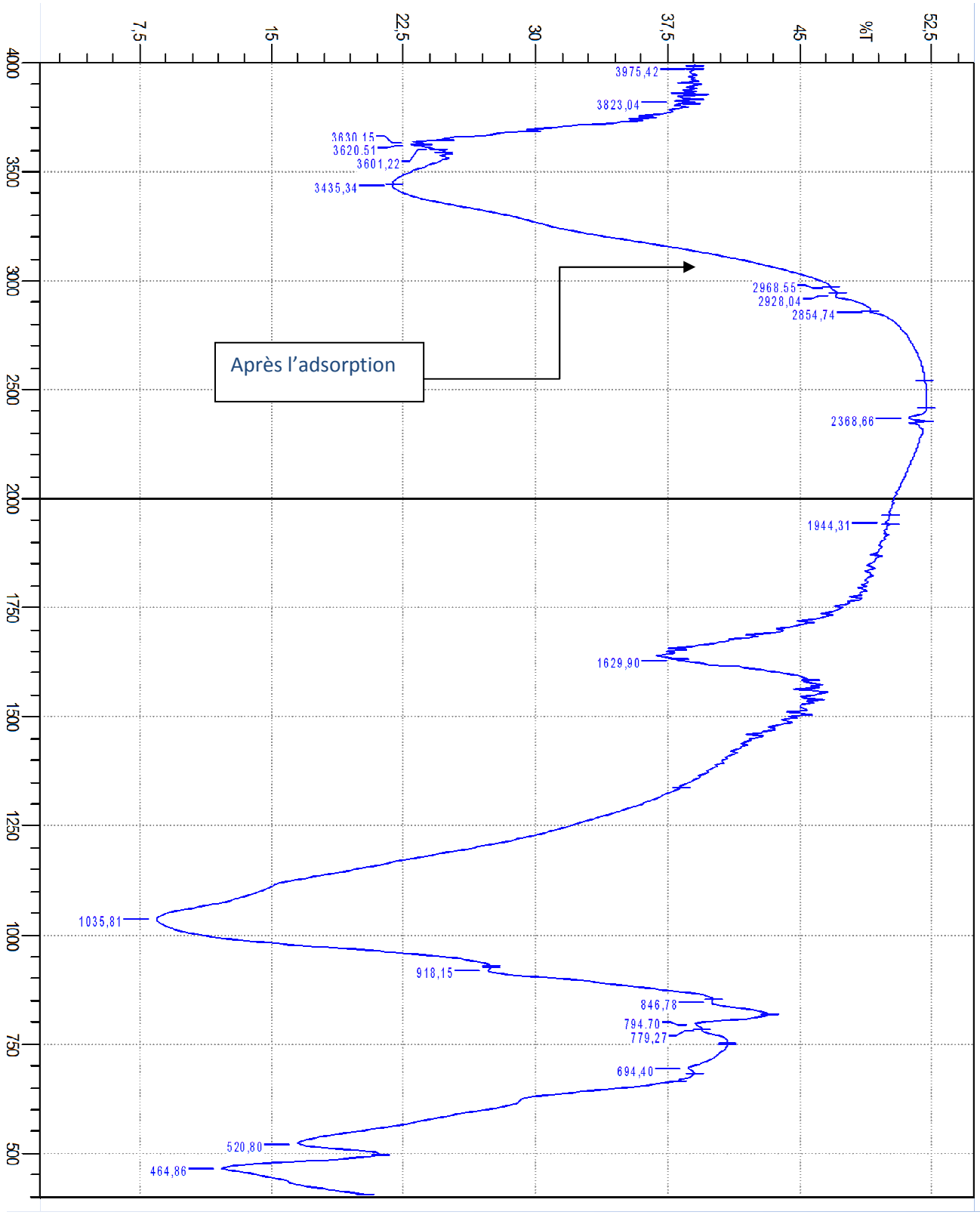



**Figure V.2 :** Spectre du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile après l'adsorption de l'éosine.

Les spectres d'absorption IR du matériau utilisé (figure V.1 et 2) qui représentent successivement la bentonite avant l'adsorption et après l'adsorption avec la fuchsine et l'éosine. Montrent des bandes qui seraient attribuées aux groupements d'ions signalés dans la littérature, les bandes d'absorption sont mentionnées dans les tableaux (V.1 ; V.2) suivants :

**Tableau V.1 :** Bandes d'absorption IR de la bentonite avant et après l'adsorption de la fuchsine.

| | Liaison | Nombre d'onde λ Avant l'adsorption ($cm^{-1}$) | liaison | Nombre d'onde λ Après l'adsorption ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| Zone 1 | O−H (alcool libre) | 3620,51-3630,15 | O−H | 3691,88 |
| | N−H amine<br>N−H amide | 3423,76-3431,48 | O−H intra moléculaire | 3468,13-3529,85 |
| | O−H acide carboxylique | 2511,40-2634,85 | C≡C | 2090,91 |
| Zone 2 | C=C | 1629,90 | >C=C< | 1591,33 |
| | C−O | 1400,37 | =C−O (phénols et éthers aromatique) | 1286,56 |

**Tableau V.2** : Bandes d'absorption IR de la bentonite avant et après l'adsorption de l'éosine.

| | Liaison | Nombre d'onde λ Avant l'adsorption ($cm^{-1}$) | liaison | Nombre d'onde λ Après l'adsorption ($cm^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|
| | O−H (alcool libre) | 3620,51-3630,15 | O−H | 3601,22 |
| | N−H amine | | N−H amines primaires | 3435,34 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Zone 1 | N−H amide | 3423,76-3431,48 | N−H amines secondaires | |
| | O−H acide carboxylique | 2511,40-2634,85 | Symétriques et asymétriques de C−H aliphatiques | 2928,04 |
| Zone 2 | C=C | 1629,90 | Bandes de combinaison d'harmoniques | 1944,31 |

Les pics entre 3630.15cm-1 et 3620,51cm-1 correspondent aux bandes (O-H), les pics à 2964.69cm-1 caractérisent les bandes (C-H) et les pics entre 1600cm-1 et 1660 cm-1 correspondent aux bandes C-O.

Les figures (V.1 et 2) montrent de nouvelles valeurs d'absorbances de 3691 .88 cm-1, 3601.22cm-1, 2090,91 cm-1 et 1845,94cm-1 après l'adsorption, cela confirme la présence d'interaction entre les groupements fonctionnels de la bentonite et les colorants.

### V.2.2. Caractérisation physico-chimique d'argile bentonitique

Cette étude a été réalisée sur une bentonite provenant d'où de Maghnia dont les Caractéristiques physico-chimiques de cette argile sont présentées dans le tableau V.3 :

**Tableau V.3 :** Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia.

| Paramètres | Résultats | Unité |
|---|---|---|
| Humidité | 10,3 | % |
| Masse volumique apparente | 1,111 | $g/m3$ |
| Masse volumique réelle | 4,28 | $g/cm3$ |
| Surface spécifique par unité de volume de la solution | 4050,4 | $m²/m3$ |
| Surface spécifique par unité de masse des | 2,7 | $m²/m3$ |

| | | |
|---|---|---|
| particules | | |
| Colloidalité | 95 | % |
| pH (10% suspension) | 10,27 | / |
| conductivité | 297 | µs |

## V.3. Résultats et interprétations

### V.3.1. Courbe d'étalonnage

Comme mentionné dans la partie méthodologie, l'analyse des colorants étudiés Fuchsine et l'éosine a été réalisé par spectrophotométrie dans le visible. Le tableau (V.5) indique les longueurs d'onde maximum (λmax) pour ces deux colorants.

**Tableau V.4 :** Valeurs de λmax des adsorbats.

| **Adsorbats** | Fuchsine basique | Eosine y |
|---|---|---|
| **$\lambda_{max}$ (nm)** | 562 | 508 |

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée. Dans ce but, nous avons mesuré les absorbances des échantillons de solutions de deux colorants à différentes concentrations, Voir l'annexe figure III et figure IV.

### V.3.2. Etude paramétrique de l'adsorption de la fuchsine et de l'Eosine sur la bentonite

#### V.3.2.1. Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption des colorants Fuchsine et l'éosine sur l'argile, les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes :

Pour la Fuchsine

- Concentration initiale en colorant $C_0$=200 mg/l,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 500 ml,
- Vitesse d'agitation V= 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant $C_B$ =1 g/l.

Pour L'éosine

- Concentration initiale en colorant $C_0$=150 mg/l,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 500 ml,
- Vitesse d'agitation V= 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant $C_B$ =0,5 g/l.

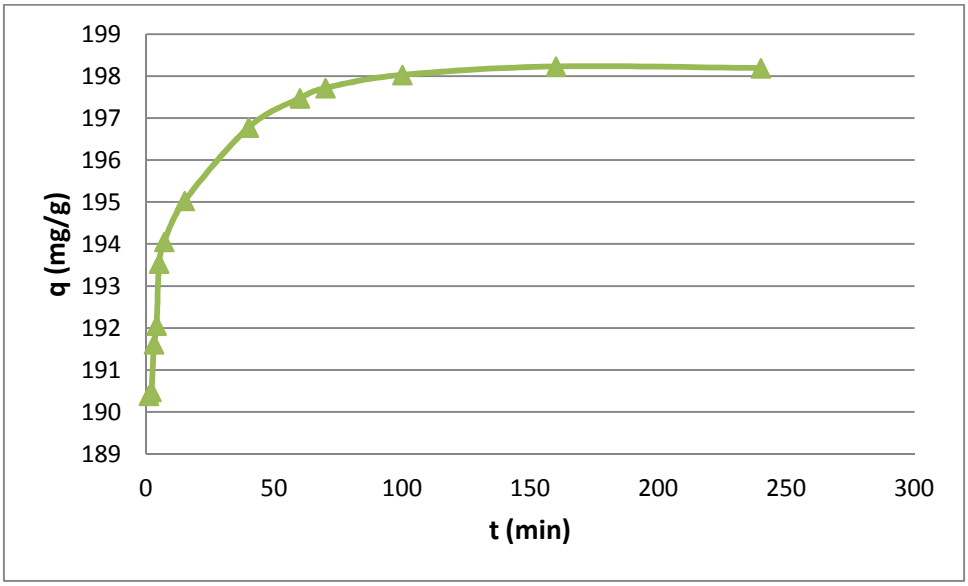



**Figure V.3 :** Cinétique d'adsorption de la fuchsine basique, $C_0$ = 200mg/l ; $C_B$ = 1g/l; T=22°C.

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

De la mise en contact d'une suspension d'adsorbant avec un colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les figures (V.3 ; V.4) montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre finalement l'équilibre.

- Pour la fuchsine la réaction d'adsorption se fait en deux parties :
  - t <100 min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
  - t > 100 min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus au cours du temps.

Nous concluons que, dans ces conditions, le pseudo-équilibre est atteint après un temps de 100 min, et qui correspond à une élimination quasi totale de ce colorant, soit 98% environ. Ce qui démontre donc la forte affinité de ce substrat pour ce support.

- Pour l'éosine y :

La figure ci-dessous représente la cinétique d'adsorption de l'Eosine en fonction du temps.

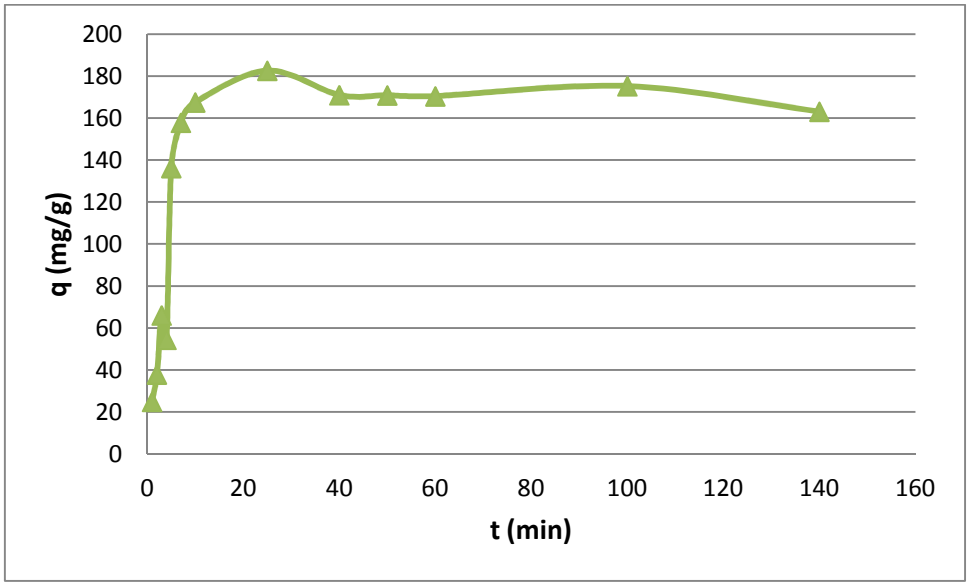



**Figure V.4 :** Cinétique d'adsorption de l'Eosine $C_0$ = 150 mg/l, $C_B$ =0,5g/l; T= 22°C.

La courbe ci-dessus indique que la vitesse d'adsorption de ce colorant est moins rapide au début de la réaction que pour la fuchsine basique.

- Pour l'éosine la réaction d'adsorption se fait en deux parties :
  - t < 40 min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
  - t > 40 min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus au cours du temps.

L'extension de ce temps jusqu'à (140 minutes) ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage d'élimination de ce composé qui met en évidence une probable saturation des pores. Le pseudo d'équilibre est atteint après un temps de 40 min pour ce colorant avec un taux d'élimination de 78%. Ce temps de contact sera pris comme temps d'équilibre pour les autres expériences d'adsorption.

Ainsi, on peut conclure que comparativement de fuchsine basique, l'Eosine possède une affinité relativement faible vis-à-vis de la montmorillonite.

Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorbant utilisé a une affinité plus grande pour les colorants cationiques (Fuchsine basique) par rapport au colorant anionique (Eosine).

### V.3.2.2. Modélisation de la Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique d'adsorption des deux colorants sur le matériau est liée au transfert de la matière à l'interface solide/ liquide qui est une région caractérisée par toutes les résistances dues au film.

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo second ordre.

**Détermination des constantes de vitesse d'adsorption**

Les constantes de vitesse d'adsorption des colorants sur l'argile pour le pseudo premier, et second ordre sont déterminées graphiquement à partir des équations suivantes :

- **Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ($q_e$) et la quantité (qt) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen.

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés sur les figures (V.5 ; V.6).

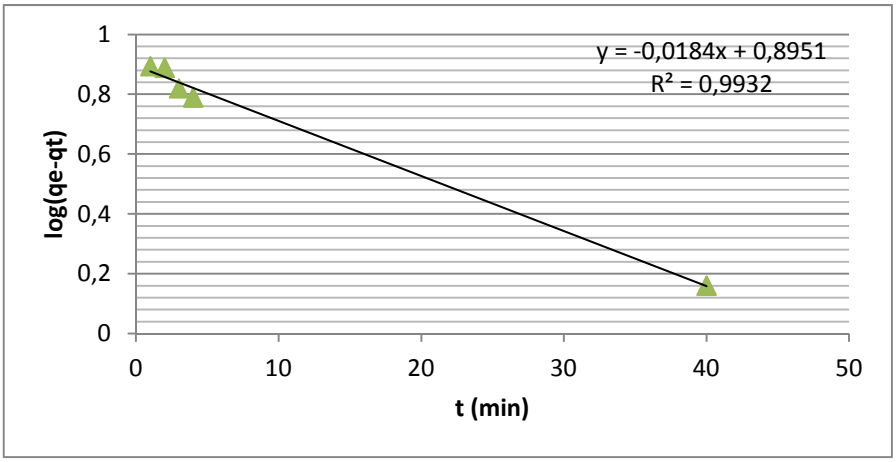



**Figure V.5 :** Application du modèle du pseudo premier ordre pour la fuchsine sur La bentonite.

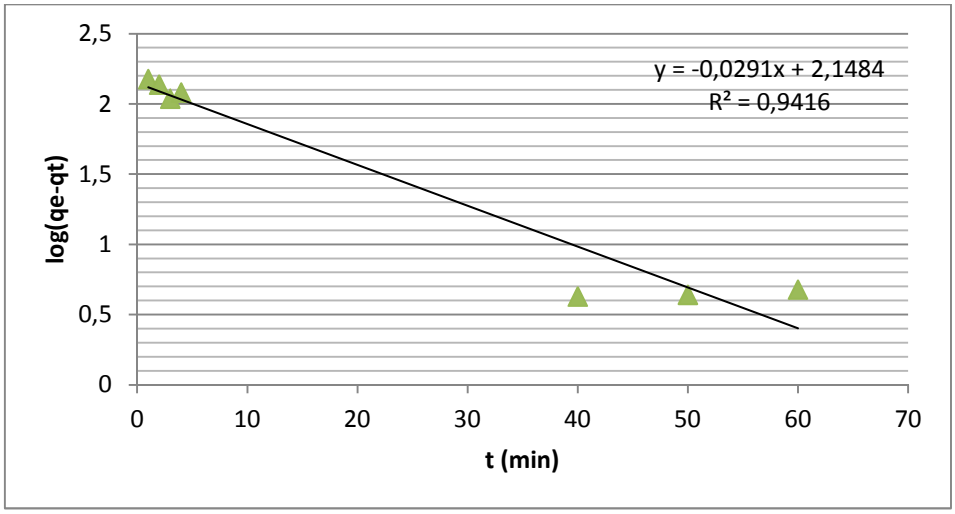



**Figure V.6 :** Application du modèle du pseudo premier ordre pour l'Eosine sur La bentonite.

D'après les figures (V.5 ; V.6), il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable pour la adsorption de la fuchsine et de l'Eosine sur l'argile.

- **Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre**

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

La quantité adsorbée à l'équilibre ($q_e$) et la constante du pseudo-second ordre k2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/qt en fonction de t. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (V.7 ; V.8).

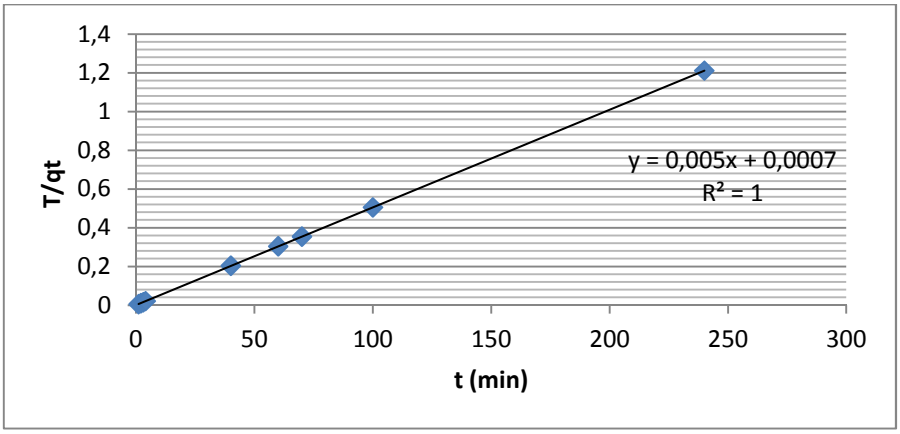



**Figure V.7 :** Application du modèle du pseudo second ordre pour la fuchsine basique sur la bentonite.

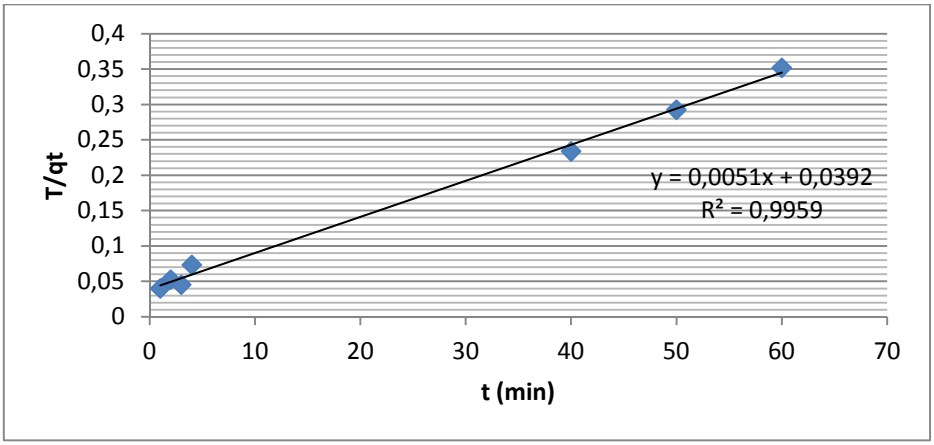



**Figure V.8 :** Application du modèle du pseudo second ordre pour l'Eosine sur la bentonite.

La figure (V.7 ; V.8) montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo –second ordre.

Ces résultats montrent une variation linéaire de t/qt en fonction de t. Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau (V.5).

**Tableau V.5 :** Résultats d'application des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les deux colorants.

| Colorant | Pseudo-premier ordre | Pseudo-deuxième ordre |
|---|---|---|
| **Fuchsine basique** | $Q_{ex}$ (mg/g) = 198,2293<br>$Q_{th}$ (mg/g) = 2,4475<br>$K_1$ ($min^{-1}$) = 0.0423<br>$R^2$ = 0.9932 | $Q_{ex}$ (mg/g) = 198,2293<br>$Q_{th}$ (mg/g) = 200<br>$K_2$($mg/g.min^{-1}$) = $3,5312*10^{-6}$<br>$R^2$ = 1 |
| **Eosine** | $Q_{ex}$ (mg/g) = 175,2258<br>$Q_{th}$ (mg/g) = 8,5711 | $Q_{ex}$ (mg/g) = 175,2258<br>$Q_{th}$ (mg/g) = 196,0784 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $K_1$ ($min^{-1}$) | = 0,0670 | $K_2$( mg/g.min-$^{1}$) | = 2,2371*10$^{-}$4 |
| $R^2$ | = 0,9416 | $R^2$ | = 0,9959 |

A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R2 qui sont très proches de l'unité. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour les deux colorants étudiés.

### V.3.2.3. Influence de la concentration de l'adsorbant

Les différentes concentrations des adsorbants utilisées a pour objet d'étudier l'effet de ce paramètre sur le processus d'adsorption de la fuchsine et de l'Eosine sur l'argile, pour cela une série d'expérience a été réalisée à différentes concentrations :

- Concentration d'adsorbant g/l), $C_B$ = (0,5 ; 1 ; 1,5; 2; 3 ; 4 et 5
- Concentration initiale en colorant $C_0$=200 mg/l pour la fuchsine, $C_0$=150 mg/l pour l'éosine,
- Volume de la solution (eau distillé) V= 100 ml,

La suspension est mise sous agitation à une vitesse d'agitation constante pendant 100 min et avec une température constante (22° C).

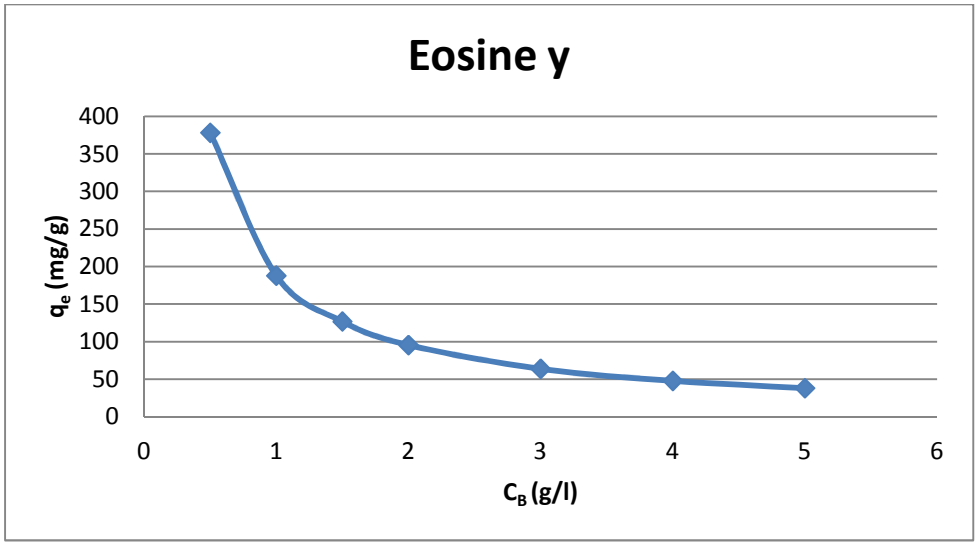



**Figure V.9 :** Quantité de la bentonite adsorbée de la fuchsine et l'éosine en fonction de la concentration d'adsorbant.

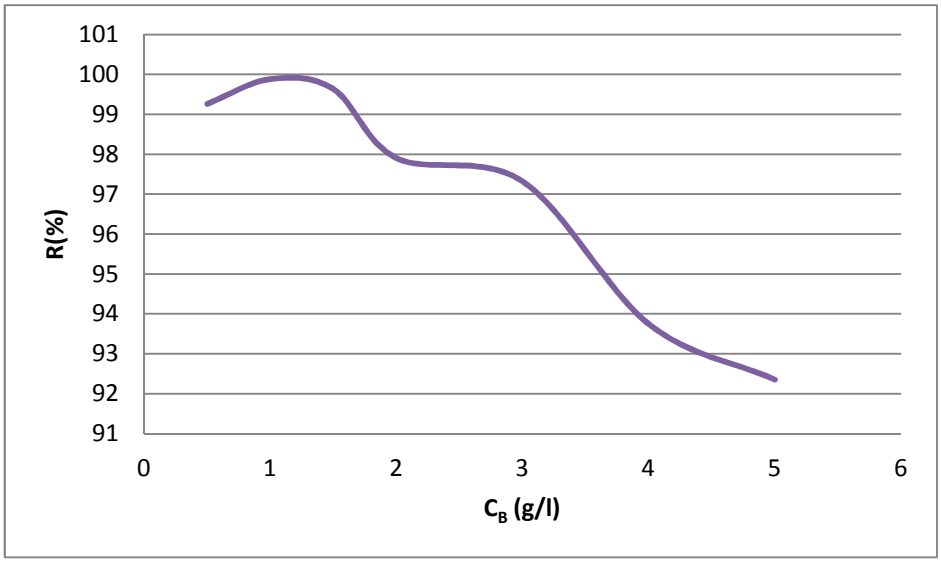



**Figure V.10 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbant pour la fuchsine.

Il y a un effet important de la concentration de l'adsorbant sur la quantité adsorbée des colorants, il apparait à travers les résultats, que pour la même concentration de 200 mg/l de la fuchsine et 150mg/l de l'éosine pendant un temps de contact de 100 min et 40 min, une augmentation de la masse d'argile entraine une diminution de la quantité adsorbée exprimée en mg par gramme d'adsorbant de chaque colorant. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 3g à partir de laquelle le nombre de sites devient stable.

### V.3.2.4. Influence de la concentration initiale en colorant

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution mère et la quantité adsorbée de la fuchsine et de l'éosine.

Les expériences ont été menées dans les conditions opératoires suivantes :

Pour la Fuchsine

- Concentration initiale en colorant C = (100, 150, 200, 250, 300, 350, 500 et 600 mg/l),
- Volume de la solution (eau distillé) V= 100 ml,
- Vitesse d'agitation V = 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant $C_B$ =100 mg/l.

Pour L'éosine

- Concentration initiale en colorant C = (100, 150, 200, 250, 300, 350 et 400 mg/l),
- Volume de la solution (eau distillé) V= 100 ml,
- Vitesse d'agitation V = 250 tours/min,
- Concentration d'adsorbant $C_B$ =500mg/l.

Pour déterminer les concentrations résiduelles des deux substrats, les échantillons sont centrifugés pendant 15 minutes, puis les surnageants sont immédiatement dosés par un spectrophotomètre U-visible à des longueurs d'onde de 562 nm et 508 nm respectivement pour la fuchsine et l'éosine.

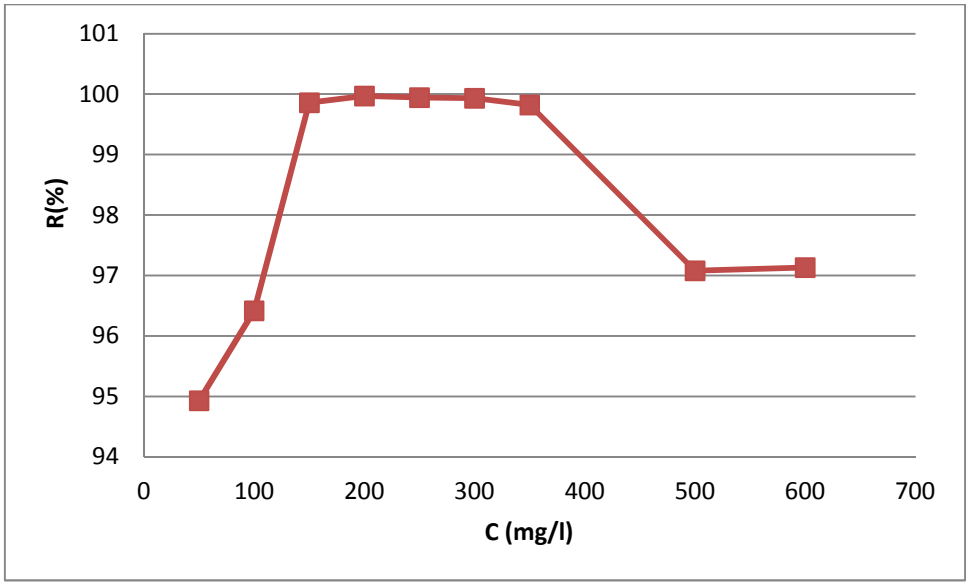



**Figure V.12 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour la fuchsine.

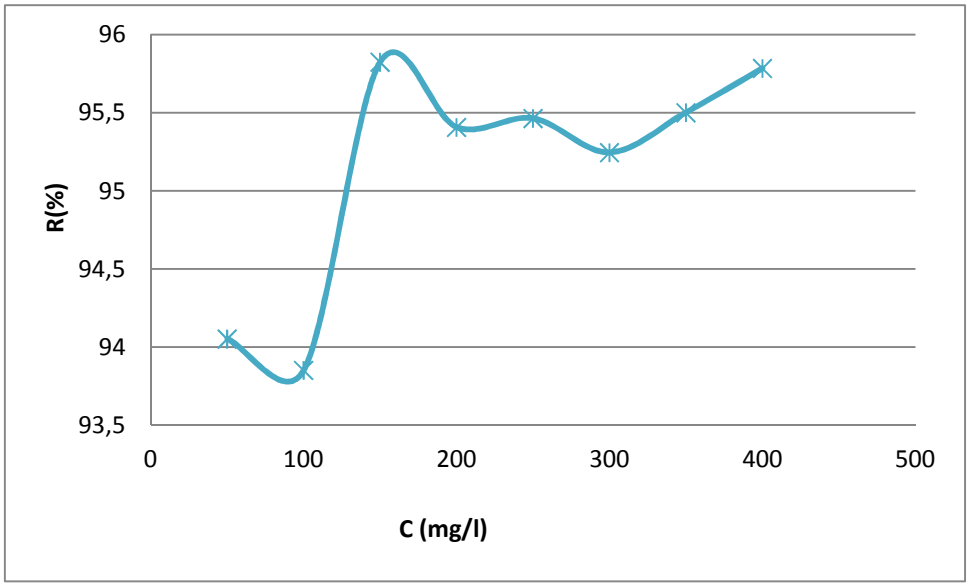



**Figure V.13 :** Evolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat pour l'éosine.

Les figures (V, 12 et 13) représentent les courbes de l'évolution du rendement en fonction de la concentration d'adsorbat à différentes concentrations initiales en colorant pour la bentonite. On remarque que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration, ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant.

### V.3.2.5. Influence de température

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

Elle a deux effets importants :

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

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différente température (10,22, 35,45 et 55°C),

Avec :

Concentration d'adsorbant: $C_B$ =100 mg/l,

Un volume V= 100ml de la solution de la fuchsine de concentration 200 mg/l.

Concentration d'adsorbant: $C_B$ =500 mg/l,

Un volume V= 100ml de la solution de l'éosine de concentration 150 mg/l.

Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant deux heures.

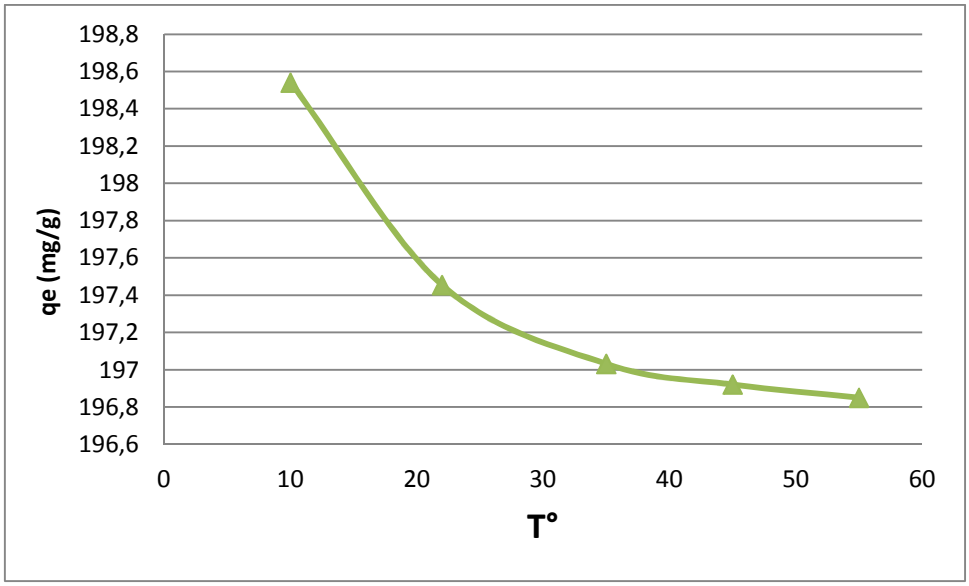



**Figure V.14 :** Influence de la température sur l'adsorption de la fuchsine.

Compte tenu de la courbe représentée sur la figure (V.15), nous pouvons observer que l'augmentation de la température ne favorise pas le phénomène d'adsorption. En effet, les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte de façon négative ce processus. Ainsi, il ya une diminution de la quantité de 198,6 jusqu'à 196,8 noter que la gamme de température prise est de 10 à 55C°.

Cette diminution d'adsorption est due éventuellement à une distorsion de certains sites chimiques dans la surface disponible de l'adsorption sous l'effet de l'augmentation de la chaleur dans l'étape de désorption.

En effet, les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides sont aussi importantes et sont favorisées par l'augmentation de la température.

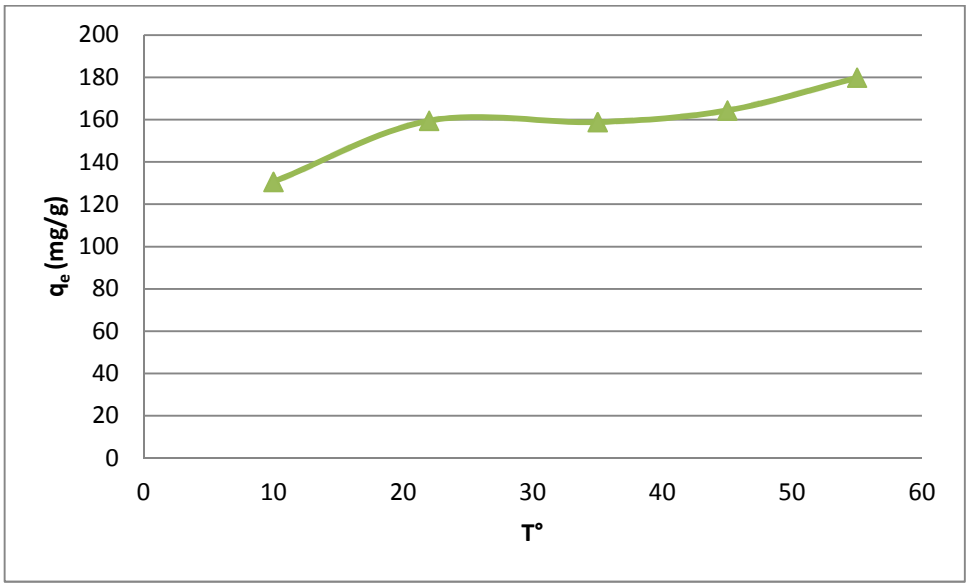



**Figure V.15 :** Influence de la température sur l'adsorption de l'éosine y.

On constate que l'augmentation de la température de 10 à 55°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce colorant, indépendamment de leur affinité pour ce support. On peut conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption du colorant et du mélange.

### V.3.2.6. Isotherme d'absorption

Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant–adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration, et les isothermes d'adsorption sont représentées en

portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorptions des deux colorants sont représentés dans les figures (V, 16 ; V, 17).

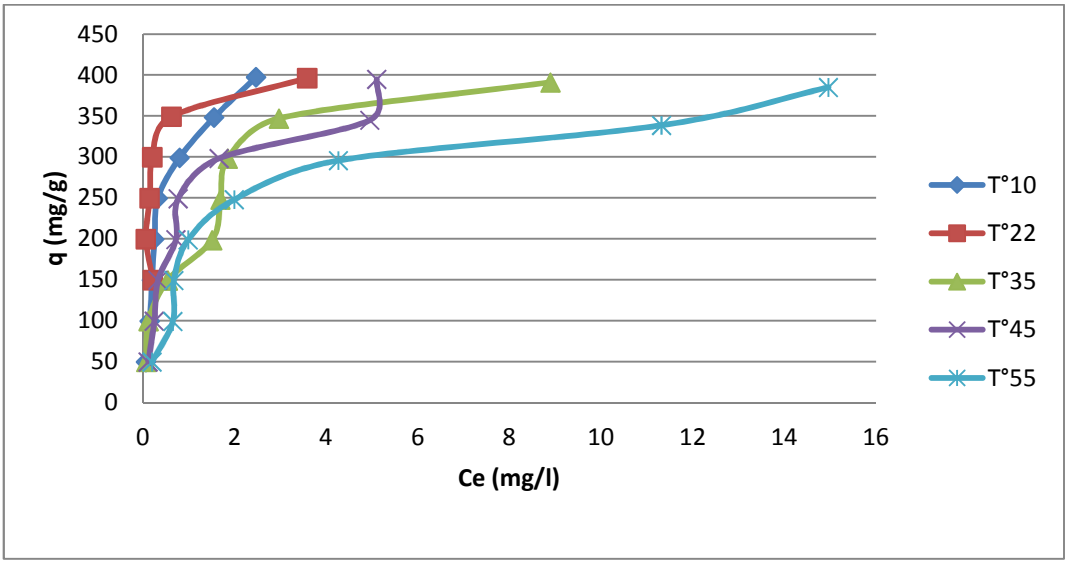



**Figure V.16 :** Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique.

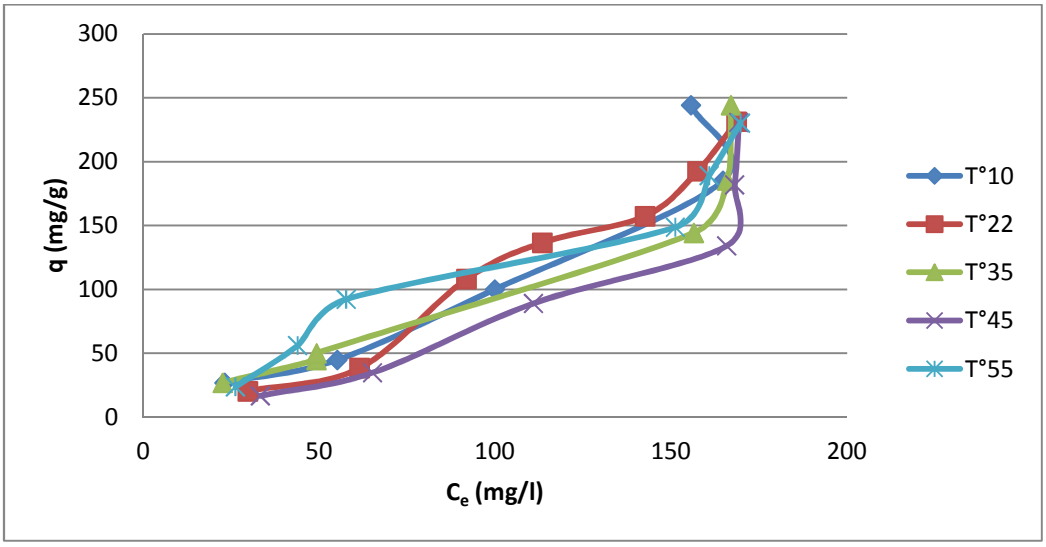



**Figure V.17:** Isotherme d'adsorption de l'Eosine y

Les isothermes d'adsorption de la fuchsine et de l'Eosine y montrent que la quantité adsorbée est quasiment nulle à faible concentration de ces colorants en solution. Au fur et à mesure que la concentration en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement.

De façon globale, ces isothermes montrent qu'elles s'approchent de la classe **S** selon la classification de Giles

Ce type d'isothermes résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Elles ont donc tendance à être adsorbées en rangés ou en groupes, Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contres les autres.

De plus, les résultats obtenus, pour les deux colorants montrent clairement que la fuchsine est mieux adsorbé que l'Eosine.

### V.3.2.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles présentant la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide ($q_e$) et la concentration du soluté en solution ($C_e$) a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous avons présenté les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

Les essais de modélisation des isothermes de l'adsorption de l'effet de la concentration initiale de la fuchsine et de l'Eosine par les deux modèles, Langmuir et Freundlich qui ont été réalisés avec la forme linéaire de chaque modèle l'équation (III-6) et (III-7) dont les résultats sont représentés sur la figure (V.18, 19).

- **Modèle de Langmuir**

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

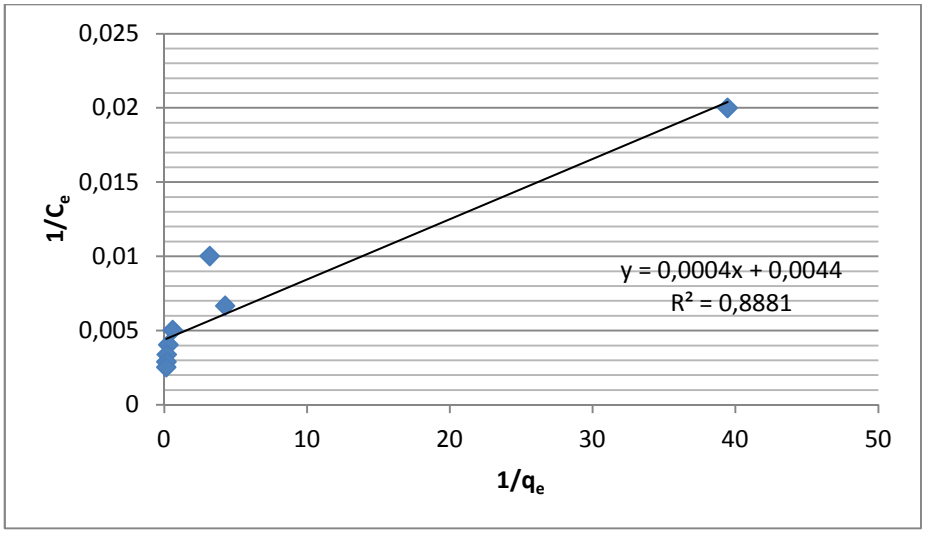



**Figure V.18 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de la fuchsine à température T= 22°C selon le modèle de Langmuir.

La figure V.18 montre la linéarisation des isothermes d'adsorption expérimentales; cette linéarisation a été obtenue par application de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir. Le tableau V.6 représente le coefficient de corrélation de droite de régression linéaire ainsi que les valeurs de KL (constante de Langmuir) et qm (capacité maximale d'adsorption).

**Tableau V.6 :** Les paramètres du modèle de Langmuir pour la fuchsine à température ambiante T= 22°C.

| Colorant | K (l/mg) | qm (mg/g) | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| Fuchsine basique | 10 | 250 | 0,954 |

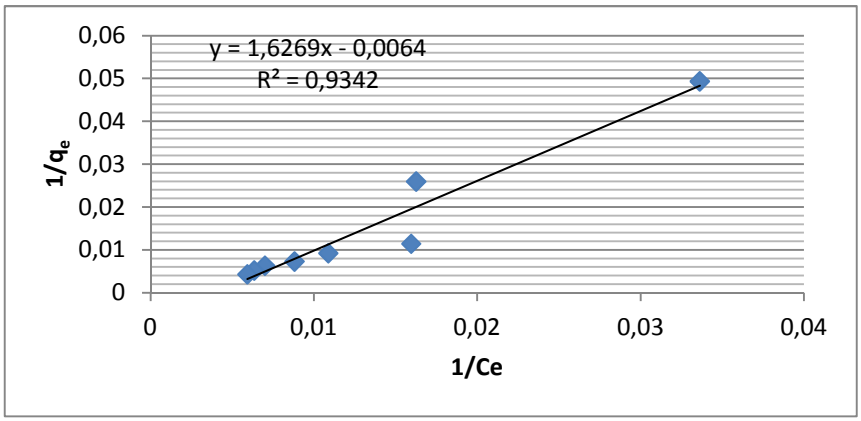



**Figure V.19:** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'éosine à température T= 22°C selon le modèle de Langmuir.

La linéarisation des isothermes d'adsorption de l'éosine par la bentonite est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Les valeurs de qm confirment l'affinité d'adsorption de l'éosine sur la bentonite.

**Tableau V.7 :** Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'éosine à température ambiante T= 22°C.

| colorant | K (l/mg) | qm (mg/g) | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| Eosine y | 3,9338*10¯3 | 156,25 | 0,9342 |

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, nous déduisons que le modèle de Langmuir peut être adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des deux colorants sur la bentonite dans le domaine des concentrations étudié.

❖ **Modèle de Freundlich**

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : Ln (qe) = f (Ln Ce) Les résultats de l'essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption par la bentonite selon le modèle de Freundlich sont montrés sur le tableau (V.8 et 9) et les Figures (V.20 et 21) :

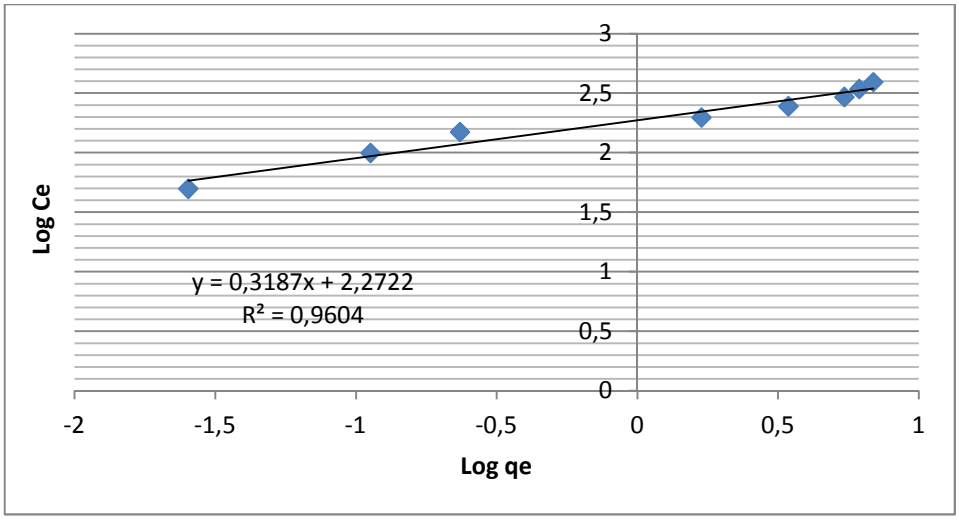



**Figure V.20** : Modélisation des isothermes d'adsorption de la fuchsine à température T= 22°C selon le modèle de Freundlich.

**Tableau V.8 :** Les paramètres du modèle de Freundlich pour la fuchsine à température ambiante T= 22°C.

| Colorant | Kf | nf | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| Fuchsine basique | 9,7007 | 3,1377 | 0,9604 |

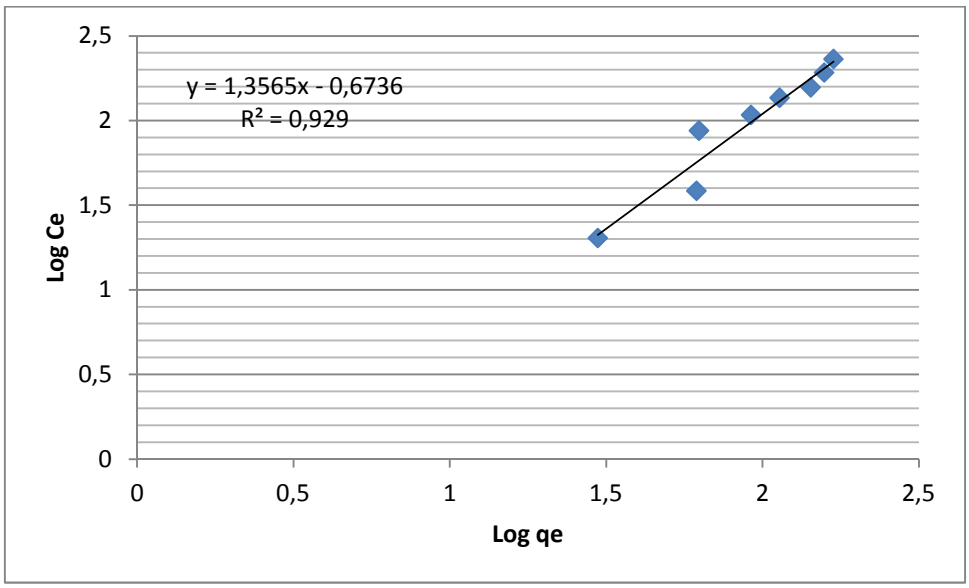



**Figure V.21 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'éosine à température T= 22°C selon le modèle de Freundlich.

**Tableau V.9 :** Les paramètres du modèle de Freundlich pour l'éosine à température ambiante T= 22°C.

| Colorant | Kf | nf | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| Eosine y | 1,9612 | 0,7371 | 0,929 |

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

Dans le Tableau (V.10) nous avons porté les modèles des isothermes et les résultats des modélisations en utilisant les régressions linéaires et nom linéaires (les constantes de vitesse, les quantités maximales adsorbées et les coefficients de corrélation R2) pour Différentes Températures.

**Tableau V.10 :** Paramètres des Modèles d'Adsorption pour Différentes Températures

| Modèles utilisés | T° | Paramètres et valeurs | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Fuchsine basique | | | Eosine y | | |
| | | **Kf** | **nf** | **R²** | **Kf** | **nf** | **R²** |
| **Freundlich** $Qe = Kf.Ce\,n$ | 10 | 12,1096 | 1,9054 | 0,8625 | 0,6855 | 1,4359 | 0,5633 |
| | 35 | 9,8099 | 2,4073 | 0,9360 | 1,3834 | 1,1704 | 0,7528 |
| | 45 | 10,1046 | 2,1012 | 0,8838 | 1,7348 | 0,8091 | 0,7852 |
| | 55 | 8,6425 | 2,3342 | 0,8647 | 1,1639 | 1,1657 | 0,8578 |
| **Langmuir** $Q_e = Q_{\max}\frac{k_1 C_e}{1+k_1 C_e}$ | | **K (l/mg)** | **qm (mg/g)** | **R²** | **K (l/mg)** | **qm (mg/g)** | **R²** |
| | 10 | 1,1667 | 714,2857 | 0,9820 | 4,33*10^-3 | 333,333 | 0,7078 |
| | 35 | 2,8181 | 322,5806 | 0,9569 | 2,18*10^-3 | 588,2352 | 0,8564 |
| | 45 | 0,950 | 526,3157 | 0,9887 | 3,15*10^-3 | 144,9275 | 0,8541 |
| | 55 | 0,7142 | 400 | 0,9714 | 2,10*10^-3 | 454,545 | 0,9131 |

D’après les résultats du tableau (V.10) ci-dessous qui donne les facteurs de corrélation ainsi que les constantes de chaque modèle, il est évident que le mécanisme d’adsorption des colorants sur la bentonite est représenté par l’isotherme de Langmuir qui a le facteur de corrélation le plus élevé, par rapport au modèle de Freundlich. Donc et d’après la théorie de Langmuir indique la nature homogène de la surface de la bentonite.

## V.4. Conclusion

Après les différentes expériences effectuées sur l’adsorption des colorants par la montmorillonite on a conclu que la capacité d’adsorption dépend sur les conditions

d’expérience tel que la température les concentrations et la surface spécifique de l’adsorbant

Les différentes expériences nous permis de déterminer les concentrations optimales pour avoir Unr bonne adsorption

La bentonite s’est arrivée être un matériau promoteur pour l’adsorption du colorant textile présent dans les solutions aqueuses

La linéarité des isothermes selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour l’adsorption des colorants (fuchsine et éosine) sur la bentonite est satisfaisante avec des bonnes valeurs de (qm). Cela confirme l’affinité d’adsorption des colorants sur la bentonite

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application de la bentonite brute dans l'adsorption de deux colorants utilisés dans l'industrie des textiles et en laboratoire. L'étude de l'influence de certains paramètres (Température, isotherme, concentration d'adsorbant) sur la rétention de ces adsorbats a retenu notre attention.

L'étude de l'efficacité de cet adsorbant dans l'élimination des colorants nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Par étude cinétique, nous avons déterminé les temps de contact qui sont de 100 et 40 min obtenus respectivement avec la fuchsine basique et l'Eosine, avec des pourcentages d'élimination de 98% et 75% respectivement. Donc la rétention du colorant cationique semble être plus rapide qu'un colorant anionique.
- La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique a montré qu'elle obéit au modèle du second ordre pour les deux colorants.
- les isothermes d'adsorption des deux colorants sont de type L, ce qui peut signifier que l'adsorption est coopérative, et l'étude de la modélisation nous a permis de conclure que le modèle de Langmuir s'avère le plus représentatif dans l'adsorption des molécules de Fuchsine basique et l'Eosine sur la montmorillonite.
- L'augmentation de la température a un effet négatif sur le processus d'adsorption des deux colorants, ce phénomène est probablement dû à des forces de répulsion qui sont favorisées par l'élévation de la température.

Il devrait mentionner aussi que la capacité d'adsorption est généralement liée aux conditions expérimentales, à la surface spécifique et à la porosité de l'adsorbant.

Les capacités d'adsorption de la fuchsine et de l'éosine sur la montmorillonite sont asses considérables mais restent quand même inférieures à ceux observées pour le charbon actif.

Enfin, cette étude se voulait être une source importante d'informations sur l'argile. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

- Des essais d'adsorption supplémentaires sur les effluents industriels variés s'avèrent aussi nécessaires afin d'envisager quelques applications.

# Annexes

# Annexes

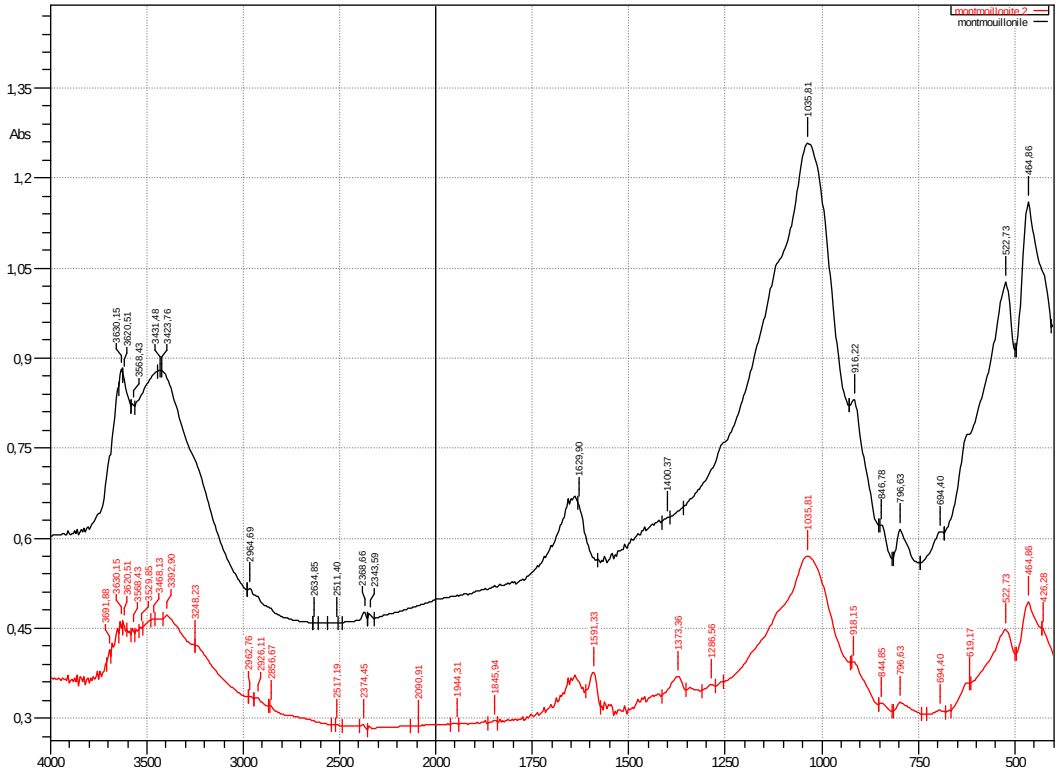



**Figure I :** Spectre d'absorbance du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile Avant et après l'adsorption de la fuchsine.

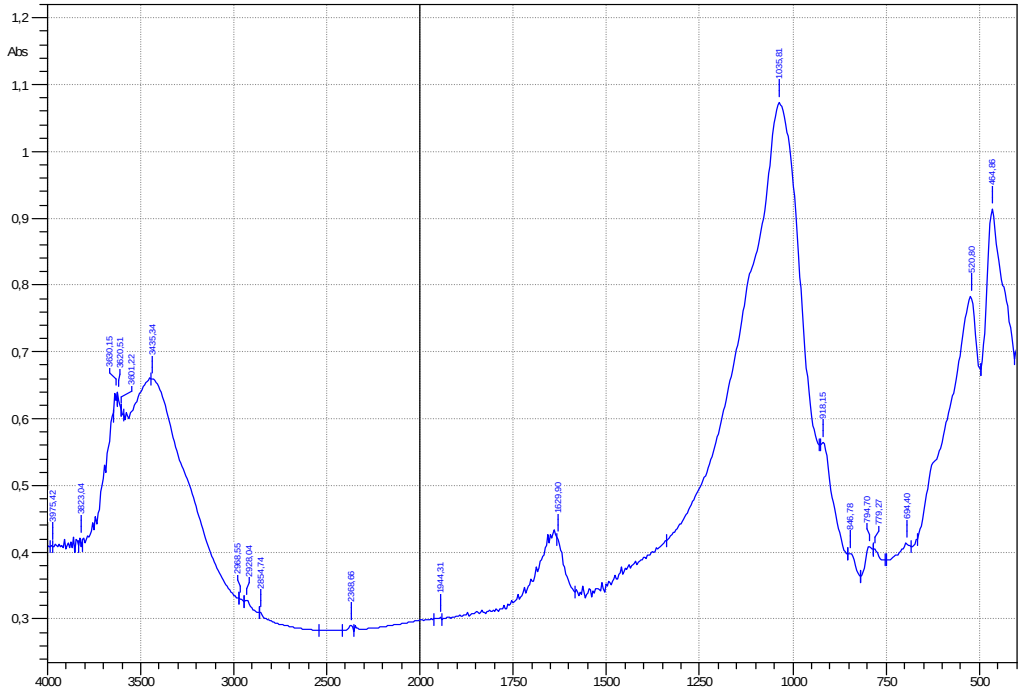



**Figure II :** Spectre d'absorbance du rayonnement infrarouge appliqué sur l'argile après l'adsorption de l'éosine.

## Courbes d'étalonnage

- Fuchsine basique :

**Tableau I** : courbe d'étalonnage de la fuchsine basique

| [ ] mg/l | DO |
|---|---|
| 30 | 2,92 |
| 20 | 2,023 |
| 15 | 1,533 |
| 10 | 1,033 |
| 8 | 0,809 |
| 6 | 0,611 |

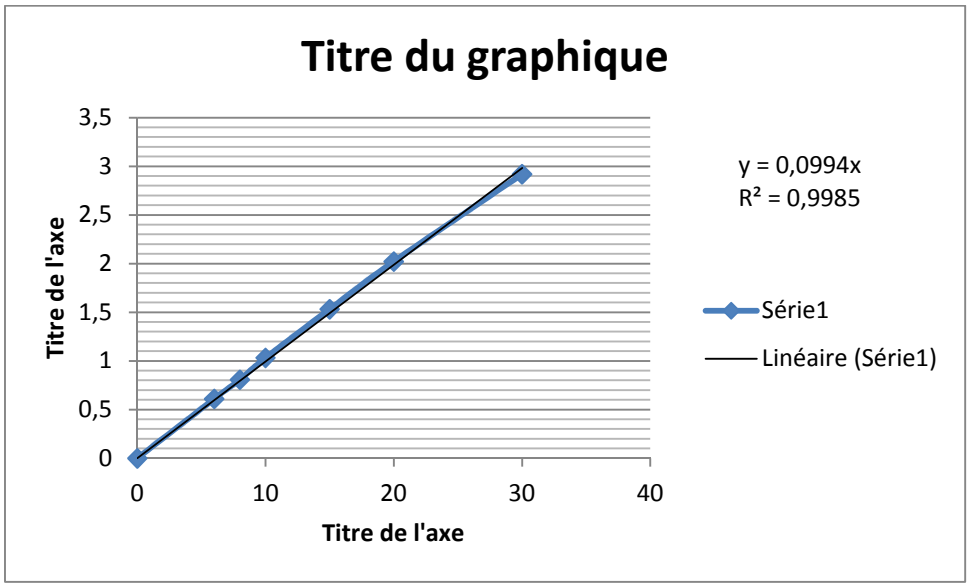



**Figure III** courbe d'étalonnage de la fuchsine basique

- Eosine Y :

**Tableau II** : courbe d'étalonnage de l'éosine Y

| [ ] mg/l | DO |
|---|---|
| 100 | 1,547 |
| 80 | 1,230 |
| 60 | 0,923 |
| 40 | 0,627 |
| 20 | 0,337 |

