

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : Science de la matière

FILIERE : Chimie de l'environnement

OPTION : Chimie de l'environnement

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par : HADJAB Abdelmounaim

Intitulé

Adsorption de polluant par une argile brute modifiée par
un tensioactif.

Soutenu : 22/09/2024

Devant le jury composé de :

	M.C.A	Université de M'sila	Président
A.Guemache	M.C.A	Université de M'sila	Rapporteur
	M.C.A	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donnée la foi, le courage et la volonté de réaliser ce modeste travail

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes Parents pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de mon cursus universitaire.

Je remercie chaque membre du jury qui a pris la peine d'examiner mon travail.

Mes remerciements spéciaux vont au Monsieur GUEMACHE Abderazak mon encadreur pour sa gentillesse, pour ses conseils et de m'avoir guidé pas à pas dans mon travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à tous les enseignants de la filière chimie de l'environnement qui ont contribué à ma formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, ainsi qu'à tout le personnel du département de la chimie.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Abdelmounaim

Dédicaces

Je dédie cet humble travail

A Mes très chers parents

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie. Je les remercie de m'avoir accompagnée tout au long de mon parcours

A mes chères sœurs et frères ;

A mes chers amies et collègues ;

A tous ceux qui me sont proches et chers.

Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs

amitiés et des moments inoubliables...

Résumé

Le présent travail a comme objectif l'étude d'une adsorption d'un colorant (bleu de méthylène) par une argile modifiée : cas d'activation du Bentonite par un tensio-actif « SDBS » dans le but de la dépollution des eaux. Il s'agit d'une part de la préparation d'argile et son activation par le tensio-actif, d'autre part était d'apporter une contribution à la connaissance de la performance d'argile à l'adsorption. L'étude est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale ; la masse d'adsorbant, le temps et la température. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que l'argile est bien efficace dans l'élimination des colorants à partir des solutions aqueuses.

Mots clés : Argile naturelle, Argile modifiée, adsorption, Modèles cinétiques et thermodynamiques d'adsorption.

Abstract

The objective of this work is to study the adsorption of a dye (methylene blue) by modified clay: in the case of activation of Bentonite by a surfactant "SDBS" for the purpose of water depollution. On the one hand, it is a question of the preparation of clay and its activation by the surfactant, and on the other hand, it was to contribute to the knowledge of the performance of clay at adsorption. The study is followed by the influence of experimental parameters such as initial concentration, the mass of adsorbent, time and temperature. The experimental results obtained have shown that clay is well effective in removing dyes from aqueous solutions.

Keywords: Natural clay, Modified clay, adsorption, Kinetic and thermodynamic models of adsorption

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الامتزاز المشترك لصبغة (أزرق الميثيلين) بواسطة طين معدل: حالة تنشيط البنتونيت بواسطة منشط سطحي، بغرض المساهمة في تنقية المياه. تناولت الدراسة شطرين، مسألة تحضير الطين وتنشيطه بواسطة الفاعل بالسطح، ومن ناحية أخرى، المساهمة في معرفة أداء الطين عند الامتزاز. تم تتبع الدراسة ومراقبة تأثير المعلمات التجريبية مثل التركيز الأولي، كتلة الممتزات، الوقت ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها أن الطين فعال بشكل جيد في إزالة الأصباغ من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: الطين الطبيعي، الطين المعدل، الامتزاز المشترك، النماذج الحركية والديناميكية الحرارية للامتزاز

Liste des abréviations

μm : micromètre

JNC : the Joint Nomenclature Committees

AIPEA : l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles

CMS : Clay Minerals Society

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

O : Octaédrique

T : Tétraédrique

CEC : capacité d'échange cationique

COIA : complexes organo-inorgano-argileux

BM : bleu de méthylène

CMC : concentration micellaire critique

k_L : Constante d'adsorption de Langmuir

K_F : Constante d'adsorption de Freundlich

Ln : Logarithme népérien

R : Constante des gaz parfaits

R^2 : Coefficient de corrélation

SDBS : Dodécylbenzènesulfonate de Sodium

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

Liste des Figures

Figure 1.1 : Structure générale des phyllosilicates.....	2
Figure 1.2 : Constituants élémentaires du feuillet d'argile.....	2
Figure 1.3 : Constituants élémentaires du feuillet d'argile.....	3
Figure 1.4 : Représentation de la structure de la montmorillonite.....	5
Figure 1.5 : Schéma d'une molécule de tensioactif.....	13
Figure 1.6 : Orientation des tensioactifs à l'interface.....	15
Figure 1.7 : Adsorption d'une molécule de tensioactif sur une surface solide.....	16
Figure 2.1 : Représentation schématique du processus d'adsorption et ses étapes.....	23
Figure 2.2 : Les différents types des isothermes d'adsorption.....	25
Figure 2.3 : Classification des isothermes d'adsorption de Giles.....	27
Figure 2.4 : Modèle d'adsorption physico-chimique.....	28
Figure 3.1 : Diagramme d'activation du tensioactif (SDBS).....	36
Figure 3.2 : pH-mètre (HANNA instrument 211).....	37
Figure 3.3 : Humidimètre (Sartorius MA 45 Infrared Moistere Analyzer).....	37
Figure 3.4 : L'appareil DRX- Na-V.....	38
Figure 3.5 : Appareil spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier (FTIR).....	39
Figure 3.6 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible.....	40
Figure 3.7 : L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).....	41
Figure 4.1 : Spectre infrarouge d'argile brute et argile activée.....	44
Figure 4.2 : Diffraction des rayons X (DRX).....	45
Figure 4.3 : Longueur d'absorbance (λ max) du colorant Bleu de Méthylène.....	47
Figure 4.4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.....	48
Figure 4.5 : Effet de la concentration initiale de la solution de bleu de méthylène sur l'élimination de bleu de méthylène par l'argile (active/ non active).....	49
Figure 4.6 : Variation des quantités d'adsorption en fonction du temps.....	51
Figure 4.7 : Variation des quantités d'adsorption en fonction du pH.....	52
Figure 4.8 : Variation des quantités d'adsorption en fonction du température (°C).....	53
Figure 4.9 : Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par équations de Langmuir d'argile (active/ non active).....	54
Figure 4.10 : Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par équations de Freundlich d'argile (active/ non active).....	54
Figure 4.11 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par argile (active/ non active) cinétique pseudo-du premier ordre modèle.....	56
Figure 4.12 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par argile (active/ non active) cinétique pseudo-du seconde ordre modèle.....	57
Figure 4.13 : Variation de $\ln K_d$ en fonction $\ln 1/T$	57

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Classification chimique des colorants	8
Tableau 2.1 : Caractéristiques des deux types d'adsorption	23
Tableau 3.1 : Caractéristiques du Tensioactif	35
Tableau 4.1 : pH et Humidité d'argile (active et non active).....	43
Tableau 4.2 : Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).	45
Tableau 4.3 : Paramètres cristallographiques de l'argile brute et modifiée.	46
Tableau 4.4 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du BM	46
Tableau 4.5 : Valeur de λ max de l'adsorbat.....	47
Tableau 4.6 : Paramètres d'isotherme d'adsorption	55
Tableau 4.7 : Ajustement cinétique de l'adsorption bleu de méthylène par argile	57
Tableau 4.8 : Les paramètres thermodynamique	59

Table des matières

Liste des abréviations	1
Liste des Figures.....	1
Liste des Tableaux	1
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	1
A. Argile.....	1
1.1 Généralités	1
1.2 Structure et classification.....	1
1.3 Eléments structuraux	2
1.4 Classification des minéraux argileux.....	3
1.5 Les argiles modifiées	5
1.5.1 Les argiles activées	5
1.5.2. Les argiles organophiles	6
1.5.3 Les argiles pontées	6
B. Colorant.....	7
1.1 Définition	7
1.2 Utilisation et Application des Colorants.....	7
1.3 Historique des colorants	7
1.4 Classification des colorants	8
1.4.1 Classification chimique	8
1.4.2 Classification selon le domaine d'application.....	9
1.5 Colorant thiazine	10
1.6 Colorant étudié : le bleu de méthylène	11
1.6.1 Généralités	11
1.6.2 Toxicité du bleu de méthylène	11
1.7 Les colorants et leurs impacts environnementaux	12
1.7.1 Sur l'environnement.....	12
1.7.2 Les impacts dangereux sur la santé.....	12
C. Tensioactif	13
1.1 Définition	13
1.2 Classification des tensioactifs	13
1.2.1 Les tensioactifs anioniques.....	13
1.2.2 Les tensioactifs cationiques	14

1.2.3 Les tensioactifs zwitterioniques (amphotère)	14
1.2.4 Les tensioactifs non ioniques	14
1.2.5 Les tensioactifs naturels	14
1.3 Propriétés des tensioactifs.....	15
1.3.1 Structure amphiphile	15
1.3.2 Adsorption	16
1.3.3 Association	16
1.3.4 Tension superficielle	17
1.4 Impact de tensioactifs	17
1.4.1 Impact environnemental.....	17
1.4.2 Impact sur la santé.....	18
Références bibliographiques.....	19
Chapitre 2 : Adsorption.....	21
2. Adsorption	22
2.1 Définition	22
2.2 Types d'adsorption	22
2.2.1 Adsorption physique.....	22
2.2.2 Adsorption chimique	22
2.3 Mécanisme d'adsorption.....	23
2.4 Les facteurs influençant sur l'adsorption.....	23
2.5 Les Isothermes d'adsorption	24
2.5.1 Classifications de l'IUPAC.....	25
2.5.2 Classification de Giles.....	26
2.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	28
2.6.1 Modèle de Langmuir	28
2.6.2 Modèle de Freundlich.....	29
2.7 Modèle cinétique d'adsorption.....	30
2.7.1 Le modèle de pseudo-premier ordre	30
2.7.2 Le modèle de pseudo-second ordre.....	31
2.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	31
2.8 Etude thermodynamique	31
Références bibliographiques.....	32
Chapitre 3 : Méthodes de caractérisations physico-chimiques	34
3.1 Préparation et Caractérisation des produits.....	35

3.1.1 Purification de l'argile	35
3.1.2 Caractéristiques du Tensioactif	35
3.1.3 Activation de l'argile	36
3.2. Méthodes de caractérisations physico-chimiques	36
3.2.1 pH-mètre	36
3.2.2. Humidimètre	37
3.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)	37
3.2.4. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF	38
3.2.5. Spectrophotomètre UV-Visible	39
Chapitre 4 : Résultat et discussion	42
4. Propriétés spectrales des adsorbants	43
4.1 Caractérisations d'argile brute et modifiée	43
4.1.1. Caractéristiques en termes de pH et d'humidité.....	43
4.1.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF.....	43
4.1.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	45
4.2. Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	46
4.2.1. Etalonnage de la solution.....	47
4.2.2. Analyse d'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile brute.....	48
4.3 Effets des paramètres physico-chimiques.....	48
4.3.1 Effet de la Concentration initiale C_0	49
4.3.2 Effet du Temps	50
4.3.3 Effet du pH d'adsorption.....	51
4.3.4 Effet de la température d'adsorption	52
4.4 Modélisation des isothermes d'adsorption	53
4.4.1. Modèle de Langmuir	53
4.4.2 Modèle de Freundlich.....	54
4.5 Cinétique d'Adsorption	55
4.5.1. Cinétique pseudo-du premier ordre modèle	56
4.5.2. Cinétique pseudo-du seconde ordre modèle	56
4.6 Etude thermodynamique	58
Références bibliographiques.....	60
Conclusion	62

Introduction

L'eau est l'origine de la vie sur terre de toutes les êtres vivants, mais après l'avoir utilisée elle ne restera pas la même et l'homme rejette une partie dans l'environnement, c'est ce que l'on appelle l'eau usée.

Cette dernière contient différents polluants. Cela est devenu un problème commun pour la plupart des pays, la présence de certains produits chimiques d'origine organique (détergents, diluants, colorants, des huiles, engrais, pesticides, des produits Pharmaceutiques, ...) ou bien des métaux lourds (Cuivre, Plomb, Magnésium, Mercure...) qui a des effets toxiques sur la santé humaine et le milieu récepteur.

Les colorants sont parmi les polluants les plus toxiques. Une fois dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car ils ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Son existence dans les eaux usées peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Ainsi que les défauts environnementaux tels que la pollution oculaire des surfaces aquatiques, l'eutrophisation, la bioaccumulation...

Comme tous les polluants nocifs, les effluents colorés nécessitent un traitement approprié avant de les déverser dans la nature si l'on veut minimiser les risques de nuisances sur la santé humaine, la faune et la flore.

Suite à cette grande menace, plusieurs techniques ont été adoptées pour le traitement de ces rejets tels que l'oxydation chimique, la floculation, la coagulation, l'adsorption, l'osmose-inverse, la photolyse, la décoloration microbienne. Parmi ces techniques, l'adsorption est la plus employée à cause de sa simplicité d'utilisation et sa mise en œuvre facile.

L'adsorption est la méthode la plus efficace pour éliminer les colorants des eaux usées industrielles. Elle peut éliminer une large gamme de polluants en utilisant des adsorbants très efficaces tels que le charbon actif, les zéolithes, les argiles, l'alumine et le gel de silice.

Plusieurs travaux de recherche relatifs à l'utilisation des argiles naturelles ou modifiées en qualité d'adsorbants ont été reportés. Ceux-ci démontrent bien leurs efficacités dans

l'élimination de polluants tant organiques que minéraux. L'intérêt accordé aux argiles se justifie par ses qualités de surface spécifique élevée, une capacité d'échange cationique, une large disponibilité et un faible coût.

L'objectif de cette thèse est d'explorer l'adsorption du bleu de méthylène en utilisant une argile « naturelle » modifiée par un surfactant « Dodécylbenzènesulfonate de Sodium (SDBS) ».

Ce mémoire est composé de trois grandes parties :

- Le premier chapitre est une recherche bibliographique, elle porte des généralités sur les argiles, les colorants et les tensioactifs.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude détaillée sur l'adsorption.
- Le troisième chapitre représente le matériel utilisé et les différentes techniques de caractérisation ainsi que le protocole expérimental adopté dans cette étude.

Dans le dernier chapitre sont présentés les différents résultats obtenus et leurs discussions, elles englobent les résultats de caractérisation de l'adsorbant et adsorbat.

Enfin, je termine mon travail par une conclusion, qui reprend tous les résultats obtenus dans notre étude.

Chapitre 1

Etude bibliographique

A. Argile

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres

1.1 Généralités

Le terme « argile » dérive selon les grecs des « Argos » qui signifient matière blanche. L'argile est un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose [1].

Le terme d'argile désigne une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, c'est un domaine granulométrique comprenant des particules minérales d'un diamètre inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [2].

L'argile brute est un mélange de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite...) [3].

Selon la JNC « the Joint Nomenclature Committees » de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) et la CMS « Clay Minerals Society », l'argile est un matériau en occurrence naturel, composé principalement de particules minérales très fines, qui est généralement gonflant en contact avec de l'eau et qui devient dure après déshydratation. Cette définition se base sur les termes « gonflement et durcissement des argiles ».

L'intérêt accordé à l'étude de argiles se justifié par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaire [2].

1.2 Structure et classification

Les minéraux argileux sont fondamentalement constitués de silicium, d'aluminium, d'oxygène et d'ions hydroxyles. Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratées, le préfixe « phyllo » désignant des minéraux qui prennent des formes de feuillets, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets. La figure I.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [4]. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes.
- Les couches, tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs feuillets.

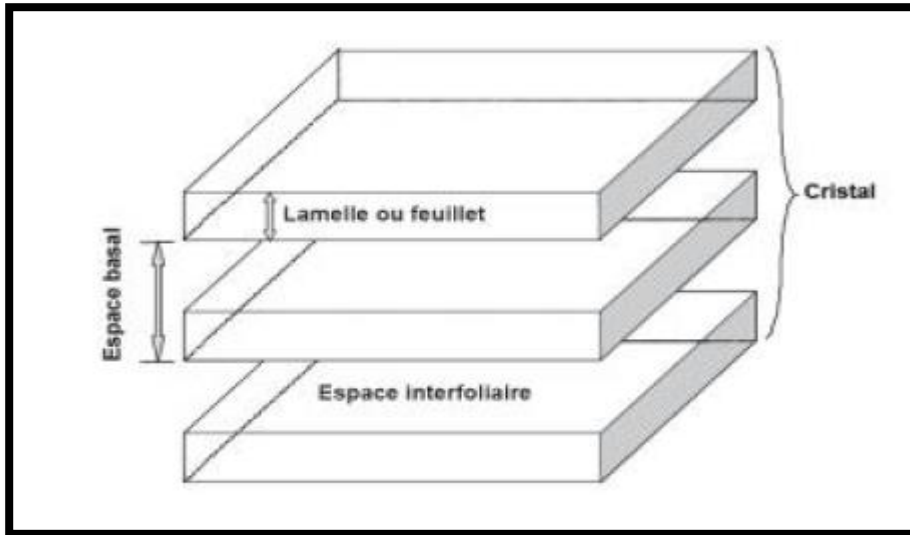


Figure 1.1 : Structure générale des phyllosilicates.

I.3 Eléments structuraux

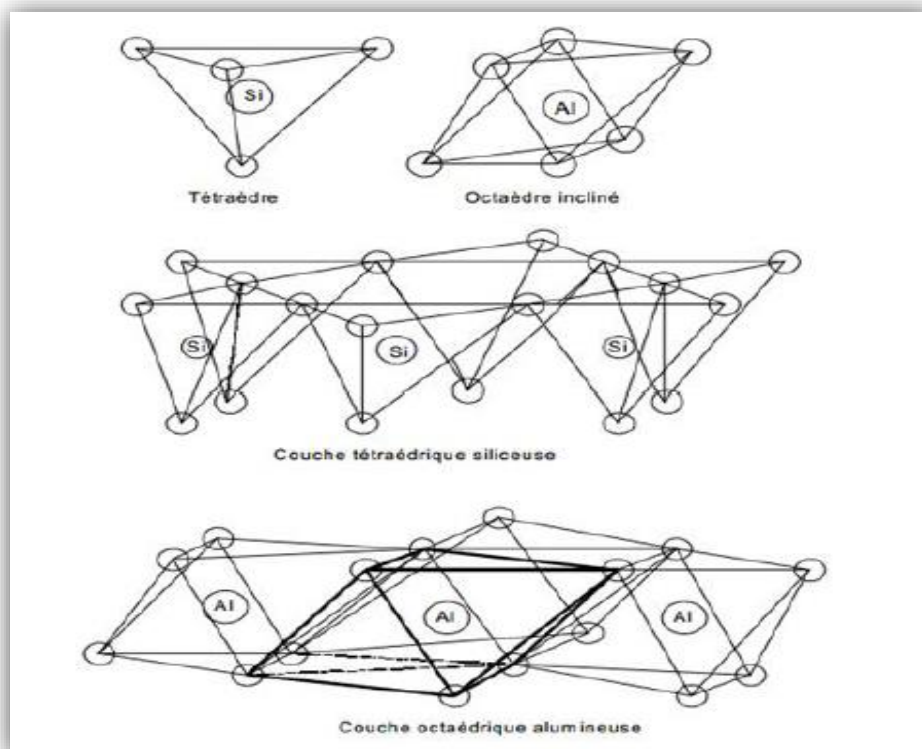


Figure 1.2 : Constituants élémentaires du feuillet d'argile.

Le réseau cristallin fondamental est constitué de deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre (parfois l'aluminium occupe le centre d'un tétraèdre). (Figure 1.2).

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches, et l'empilement de deux ou plusieurs couches constituent les feuillets (figure 1.3). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Cette charge négative résulte de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} . L'électroneutralité est alors assurée par des cations encore appelés cations décompensation qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques [5].

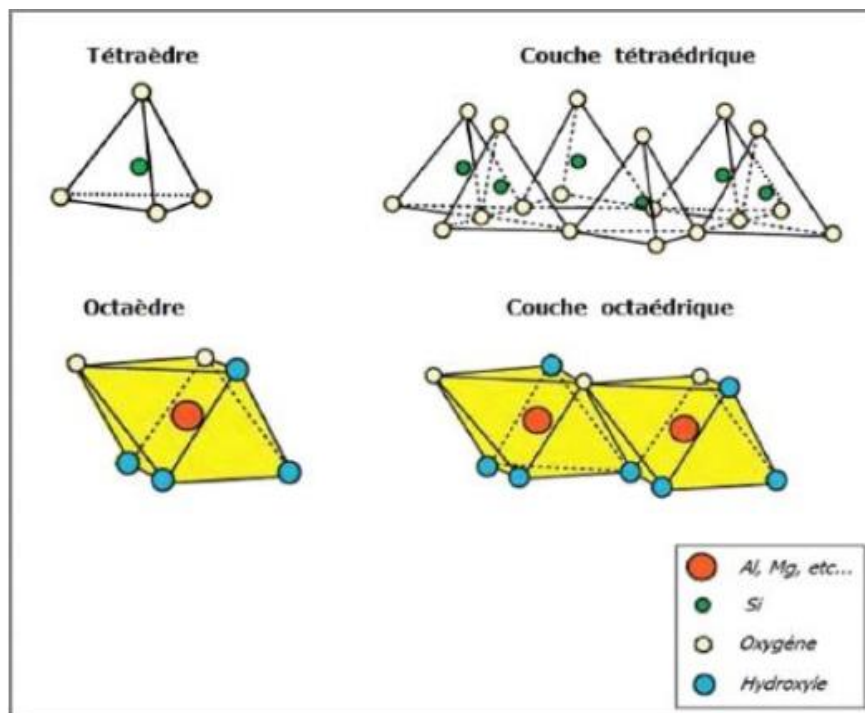


Figure 1.3 : Constituants élémentaires du feuillet d'argile.

1.4 Classification des minéraux argileux

La classification est basée sur plusieurs critères : la combinaison de feuillets, 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...) ...etc. Pour cela, il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [6] :

1.4.1 Minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å : Une couche de $\text{Al}(\text{OH})_6$ octaédrique déposée au-dessus de chaque couche SiO_4 tétraédrique (T/O ou 1/1). Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O- présents sur la surface supérieure (couche de silice) et les atomes H^+ de la surface inférieure (couche d'alumine) développent entre eux une forte liaison hydrogène O-H [7]. Le minéral représentatif de ce groupe est la kaolinite.

1.4.2 Minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å : Les minéraux (2/1 ou T/O/T) de type di octaédrique sont composés de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, elles regroupent différentes séries [8,9].

- **Groupe du talc et de la Pyrophyllite :** Dans le talc tous les sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} , alors que dans la Pyrophyllite deux sur trois seulement des sites sont occupés par Al^{3+} .
- **Groupe des vermiculites :** Elles se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Les vermiculites comprennent généralement des cations Mg ou Ca et deux couches de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.
- **Groupe des micas :** Le groupe des micas di octaédriques peut être représenté dans un diagramme ternaire entre pyrophyllites (pas de substitution), céladonites (substitutions octaédriques) et muscovites (substitutions tétraédriques).
- **Groupe des smectites :** Les smectites se caractérisent par une charge négative élevée, ce qui due à des substitutions isomorphiques. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée [8]. Les smectites se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire. Les smectites comprenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent deux couches d'eau dans l'espace interfoliaire (espace basal= 14-15 Å). En revanche, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une seule couche d'eau (espace basal= 12 Å) [9].

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaire conduit à désigner ces argiles gonflantes [10].

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à trois couches T-O-T (2/1) d'épaisseur 10Å avec des substitutions dans la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} (figure 14)

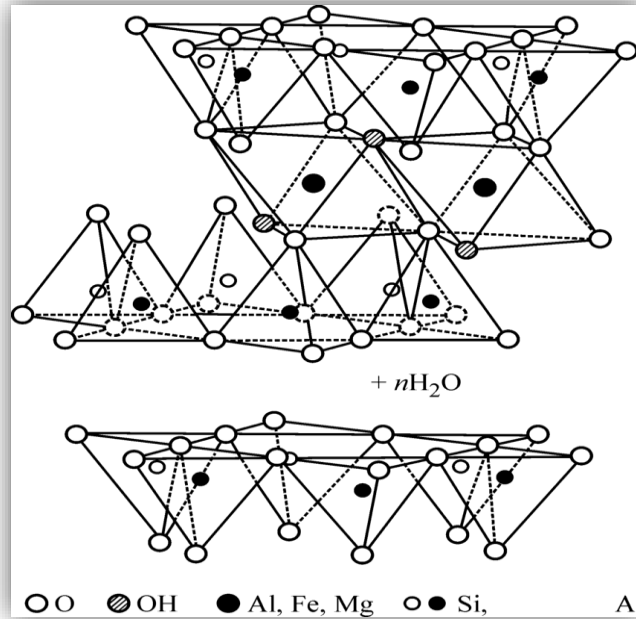


Figure 1.4 : Représentation de la structure de la montmorillonite

1.4.3 Minéraux à 14 Å (T/O/T/O ou 2/1/1) : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaire. L'espace interfoliaire dans les chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de charge positive. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, ce type correspond au chlorite.

1.4.4 Minéraux interstratifiés : L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1.

1.5 Les argiles modifiées

Les minéraux argileux peuvent être modifiés physiquement, chimiquement ou thermiquement pour améliorer leurs propriétés d'adsorption. Parmi ces modifications on peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

1.5.1 Les argiles activées

L'activation chimique par des acides tels que l'acide sulfurique, ou chlorhydrique et phosphorique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [11]. Les argiles activées et modifiées sont très utilisées

pour l'élimination de différents polluants organiques et inorganique tels que les colorants, les nitrates, les métaux lourds ... etc.

Lors de l'activation acide, les protons d'acide (H^+) remplacent les actions échangeables qui se trouvent entre les couches, ce qui augmente la surface spécifique de l'argile [12]. Le processus est accompagné par la libération des ions Al^{3+} et d'autres cations des deux sites tétraédriques et octaédriques. La couche octaédrique est dépeuplée conduisant ainsi à différents niveaux de décomposition structurelle.

L'activation donne lieu à des transformations dans l'argile provoquant des changements significatifs dans sa capacité d'échange cationique (CEC) et dans leurs caractéristiques chimiques et minéralogiques [13].

1.5.2. Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants ou tensioactifs), les tensioactifs les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et donc ce premier se loge dans l'espace interfoliaire ce qui augmente la distance interfoliaire et rendant ainsi l'argile organophile et aussi de grande affinité d'adsorption des molécules organiques.

1.5.3 Les argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros poly cations métalliques ou des molécules organiques, et ce dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. Dans le domaine de l'adsorption, les argiles pontées, ont été largement utilisées dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que les phénols, les pesticides, les colorants, ...

Les argiles pontées peuvent être classées sous 3 familles :

- ❖ Famille des complexes organo-argileux.
- ❖ Famille des complexes inorgano-argileux. cout de production
- ❖ Famille des complexes inorgano-organo-argileux.

La troisième catégorie de matrices adsorbants désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes a été développée par plusieurs laboratoires et est destinée essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

B. Colorant

1.1 Définition

Un colorant est par définition une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des matériaux [14]. Les colorants sont généralement des composés organiques. Il existe des colorants naturels et d'autre synthétiques. Ces colorants sont utilisés dans différents domaines industriels. Annuellement, plus de 100.000 colorants différents sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les milieux naturels ; le plus souvent les cours d'eau. Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

1.2 Utilisation et Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

1.3 Historique des colorants

La longue histoire des matières colorantes a connu deux périodes, séparées par une année très importante : l'année 1856. Pendant la première période, les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : végétal, animal et minéral. Ils étaient nombreux, une trentaine environ [18], dont les noms les plus importants sont :

- L'indigo pour les bleus,
- La garance, l'orseille, la cochenille, le kermès pour les rouges, violets, bruns,
- La gaude, le safran, les grains de perse ou d'Avignon pour les jaunes,
- Le campêche pour les noirs.

L'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande Bretagne, le premier colorant synthétique : La Mauvéine, découvert par William Henry Perkin [15]. Peu après, en 1859, en France, les frères Renard ont découvert la Fuchsine. Dès lors les synthèses se succédèrent rapidement. Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarantes, fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert de malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert de naphtalène, etc.) [16]. Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant.

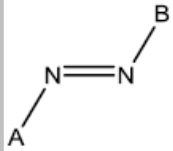
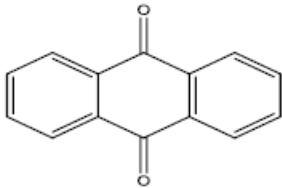
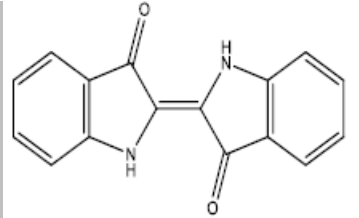
1.4 Classification des colorants

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. Ou selon leur structure chimique, le domaine d'application.

1.4.1 Classification chimique

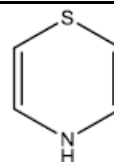
La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore (Tableau 1.1) :

Tableau 1.1 : Classification chimique des colorants

Colorants	Utilisations	Structures
Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).	Teinture des fibres cellulosiques.	
Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH ₂ , NR ₂ .	Teinture de textile	
Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	

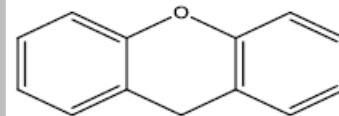
Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

- Textile,
- médecine,
- pharmacie,
- peinture



Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.

- Teinture de textile
- fongicide.



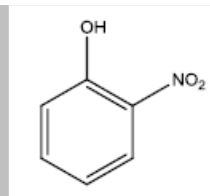
Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

- Colorants
- pigments



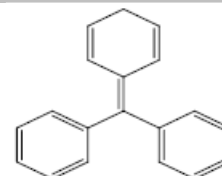
Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Coloration de papier.



Triphénylméthanés: Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

- Colorants textile,
- Indicateur de pH.



1.4.2 Classification selon le domaine d'application

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

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

b. Colorants directs Ce sont des colorants à caractères anioniques. Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la

teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.

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

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

e. Les colorants basiques ou cationiques Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

f. Les colorants à mordants Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

g. Colorants de cuve Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis en raison de leur grande stabilité à la lumière.

1.5 Colorant thiazine

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en parallèles par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [17]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et

employés comme antihistaminiques, tranquillisants, et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [18]. Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène. Le colorant thiazine le plus important est le « bleu de méthylène » découvert par Heinrich Caro (un chimiste allemand) en 1876.

1.6 Colorant étudié : le bleu de méthylène

1.6.1 Généralités

Le « bleu de méthylène » est le colorant thiazine le plus important découvert par Heinrich Caro (un chimiste allemand) en 1876. Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino) - 3,7 phenazathionium. Les dérivés du bleu de méthylène sont : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{15}H_{15}N_3O_2$, la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$. Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du bleu de méthylène, en voici quelques-uns :

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Il accélère la réduction des méthémoglobines.
- Un antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Une photosensibilisateur active pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

1.6.2 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [19].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigüe à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

1.7 Les colorants et leurs impacts environnementaux

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

1.7.1 Sur l'environnement

Les colorants sont d'une composition chimique très hétérogène, et constituent un danger évident une fois évacués dans l'environnement. Les dangers rencontrés sont entre autres :

- ❖ L'eutrophisation, liée à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse, dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, dû à la prolifération anarchique des plantes aquatiques ayant consommées les eaux colorées.
- ❖ La bioaccumulation, qui traduit l'absorption des substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes vivants. A une certaine concentration, ces substances deviennent nocives pour les organismes.
- ❖ La sous-oxygénation, causée par des apports de charges importantes de matière organique au milieu via des rejets ponctuels. Alors, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

1.7.2 Les impacts dangereux sur la santé

Ces impacts sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Être mutagènes.
- Être Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

C. Tensioactif

1.1 Définition

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, comportant deux parties bien distinctes : une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau et une queue apolaire hydrophobe (lipophile), que les molécules d'eau ont plutôt en dance à fuir (Figure 1). La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques. Lorsqu'elles se trouvent à l'interface eau-air, les molécules amphiphiles sont tendances à diriger leur tête hydrophile vers l'eau et leur queue vers l'air, ce qui a pour conséquence de modifier l'énergie de l'interface.

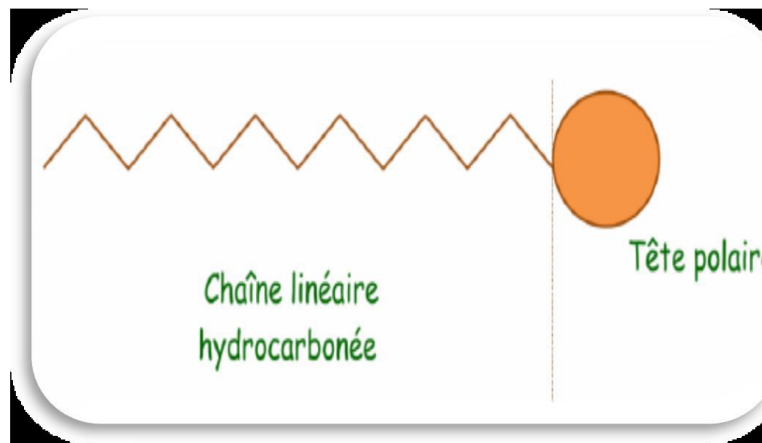


Figure 1.5 : Schéma d'une molécule de tensioactif

1.2 Classification des tensioactifs

Du point de vue commercial les tensioactifs sont classés suivant leurs applications. Toutefois, on constate que beaucoup de tensioactifs sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions. On est donc amené à classer les tensioactifs d'après la structure de leur molécule [20], ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau.

1.2.1 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation qui est en général un métal alcalin ou un ammonium quaternaire. Dans cette catégorie, on trouve des détergents synthétiques comme les alkyl benzène sulfonate, les savons tels que les sels de sodium d'acide gras, des agents moussants comme le lauryl sulfate, des humectant du type sulfosuccinate, Des dispersants du type lignosulfonate.

1.2.2 Les tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissocient en cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

1.2.3 Les tensioactifs zwitterioniques (amphotère)

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les bêtines ou les phospholipides. Dans la plupart des cas c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Près de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle.

1.2.4 Les tensioactifs non ioniques

Ces sur-factifs sont caractérisés par une tête hydrophile non chargée et sont compatibles avec n'importe quel autre type de sur-factif. Ce sont donc d'excellents candidats pour les formulations complexes. Les sur-factifs non ioniques sont émulsionnants, solubilisant et mouillants. Ils sont très largement utilisés dans tous les produits émulsionnés, de soin, de maquillage, de démaquillage. [21]

1.2.5 Les tensioactifs naturels

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'œuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux. [22]

1.3 Propriétés des tensioactifs

1.3.1 Structure amphiphile

C'est la dualité des groupes polaire-apolaire qui confère aux tensioactifs leur caractère amphiphile. Ce terme a été fabriqué par Windsor à partir des racines "amphi" et "philos" et signifie textuellement : qui possède une affinité des deux côtés, c'est-à-dire vis-à-vis des substances polaires et apolaires [23]. La plupart des amphiphiles sont tensioactifs parce qu'ils se localisent de préférence à la surface ou à l'interface. Encore faut-il que les interactions soient relativement équilibrées. En effet si le groupe polaire est trop "petit" par rapport au groupe apolaire, par exemple comme dans le dodécanol, l'affinité pour la phase apolaire domine, et on a affaire à une huile légèrement polaire plutôt qu'à un tensioactif. Il en va de même si le groupe polaire est beaucoup plus "gros" que le groupe apolaire, comme dans le sulfonate de toluène. Dans ce cas on n'a pas un tensioactif mais un hydrotrope essentiellement soluble dans l'eau [24].

Un bon tensioactif possède des affinités polaire et apolaire relativement équilibrées. Ceci ne signifie pas qu'elles doivent être égales. C'est la relation entre ces affinités qui permet d'ajuster les propriétés désirées. Il faut toutefois que les deux affinités ne soient pas trop différentes, sinon une des affinités l'emporte définitivement sur l'autre, et la substance perd son caractère tensioactif.

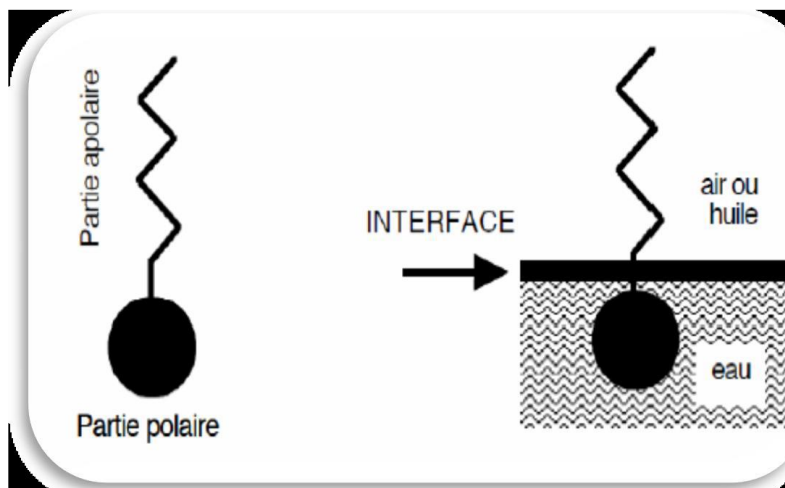


Figure 1.6 : Orientation des tensioactifs à l'interface

Cette structure particulière des tensioactifs leur confère deux propriétés fondamentales qui sont responsables de pratiquement toutes les propriétés des systèmes qui contiennent ces substances : leur adsorption aux surfaces ou aux interfaces, et leur association poly moléculaires sous forme de micelles ou autres structures.

1.3.2 Adsorption

Quand une molécule de tensioactif se place de façon orientée à une interface eau-huile on dit qu'elle s'adsorbe. L'adsorption se produit aussi aux surfaces de type air-eau ou solide-eau, et dans ce cas la force motrice est surtout l'effet hydrophobe. Si la surface solide est chargée, l'adsorption peut néanmoins être facilitée ou inhibée suivant la charge du tensioactif. Si le solide est hydrophobe on peut imaginer une adsorption par la queue comme l'indique-la (figure 1.4).

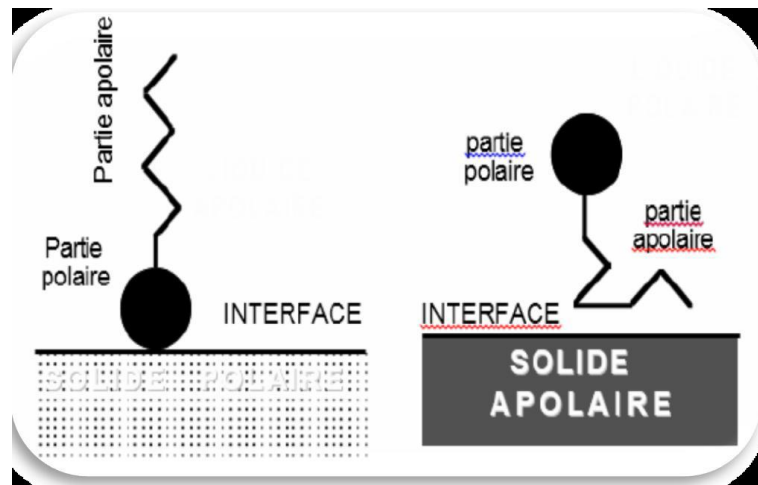


Figure 1.7 : Adsorption d'une molécule de tensioactif sur une surface solide

De ce fait l'adsorption produit souvent une ségrégation des molécules suivant leur plus ou moins forte tendance à sortir de la solution, ou leur plus ou moins forte attraction pour les conditions interfaciales.

1.3.3 Association

La deuxième propriété fondamentale des tensioactifs est leur capacité d'association qui se développe à partir d'une certaine concentration appelée concentration micellaire critique, en abrégé CMC. La micelle est une structure de type polymère d'association, dans laquelle les molécules de tensioactifs possèdent une énergie libre plus faible qu'en solution. En solution aqueuse la force motrice de la micellisation est l'effet hydrophobe c'est-à-dire la soustraction de la queue lipophile du milieu aqueux. Les micelles sont responsables d'une propriété fondamentale des solutions de tensioactifs : leur pouvoir solubilisant. La solubilisation micellaire peut se produire suivant divers mécanismes. Elle permet de solubiliser de l'huile dans de l'eau et vice-versa, ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications comme la détergence, la vectorisation de médicaments, la séparation ou l'extraction sélective, [25].

1.3.4 Tension superficielle

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit leur forte tendance à s'accumuler dans la zone interfaciale entre l'eau (ou solvant organique) et l'air. On observe ainsi, la modification de la tension superficielle à la surface du liquide.

Le caractère principal de la disposition des molécules des tensioactifs c'est :

- Le pouvoir mouillant.
- Le pouvoir moussant.
- Le pouvoir émulsionnant.

Le dépassement en concentration de tensioactif, jusqu'à celle appelée concentration micellaire critique (CMC), provoque la saturation de la surface du liquide en molécules tensioactives, qui se regroupent entre elles dans le liquide en formant des micelles. [26]

1.4 Impact de tensioactifs**1.4.1 Impact environnemental**

Malgré l'efficacité des liquides vaisselles, l'usage n'est pas sans conséquence sur l'environnement ; notamment pour les liquides vaisselles qui ne sont pas écologiques et qui présentent des tensioactifs en grandes quantités. Les tensioactifs rejetés directement dans la mer avec les eaux usées ou par le biais des stations d'épurations, les détergents issus de la pétrochimie empoisonnent le plancton, la flore marine sans parler de la végétation côtière rongée par les embruns chargés en tensioactifs, cet est molécule responsable de la dangerosité du produit. Son taux dans notre environnement a d'ailleurs atteint un seuil de toxicité insupportable au point de menacer les ressources en eau potable.

principaux dommages causés par les détergents sont marins comme la mort des poissons, la pollution des eaux, l'eutrophisation des écosystèmes etc. Les détergents après leur utilisation sont directement rejetés dans la mer avec les eaux usées ou encore par les stations d'épurations. Ce rejet dans les mers provoque l'empoisonnement du plancton qui est la principale nourriture de la plupart des organismes sous-marins...Ce qui provoque également l'empoisonnement et la destruction de la faune, de la flore et de la végétation côtière.

En effet les détergents posent des problèmes environnementaux conséquents mais plus particulièrement un qui est l'eutrophisation. L'eutrophisation est un phénomène qui représente l'asphyxie des écosystèmes aquatiques résultant de la prolifération des algues. Les algues consomment tout l'oxygène nécessaire à la vie de leur écosystème. Un écosystème est la base

d'une évolution naturelle c'est-à-dire que s'il est pollué alors son évolution scène est compromise.

1.4.2 Impact sur la santé

En effet certaines personnes après l'utilisation répétée des détergents peuvent subir des réactions face aux détergents. Car l'action des détergents agit de la même façon sur notre peau et non de façon différente. Notre peau plus particulièrement notre épiderme est soumis à des actions dégradantes dues aux détergents plus particulièrement à la composition de celui-ci. Notre peau subit et elle est ainsi détériorée. Cela peut se traduire par un assèchement de la peau en surface, par des allergies passagères, par des crevasses ou par le cas le plus fréquent l'accumulation de rougeurs au niveau de la zone agressée.

Références bibliographiques

- [1] Mechrafi E., Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, Thèse de Doctorat (2002) Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc.
- [2] Boualla N., Benziane A., Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran, *Afrique science* 7 (2011).
- [3] Worch E., *Adsorption Technology in Water*, Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Göttingen Germany, (2012) 34-226.56-73.
- [4] White G. N., Deng Y. et Dixon J. B., "Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 250, pp. 379-393, (1999).
- [5] Eslinger, Peaver D, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, SEPM. Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [6] McKenzie, R. C., The classification of soil silicates and oxydes. In: *Soil components: Inorganic components*. Gieseking J. E. eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, v. 2, p. 1-25, (1975).
- [7] Lameche L., Synthèse de nanoparticule de Pb II : Corrélation entre la taille des grains et l'activité électrochimique, Thèse de Doctorat (2013) Université de Ferhat Abas Sétif, Algérie.
- [8] Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat (2012) Université de Strasbourg, France.
- [9] Ibn Ghazala M., Synthèse des complexes Organo et Inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, Thèse de Doctorat (2009) Université de Mohammed V, Maroc.
- [10] He H., Ma Y., Zhu J., Yuan P., Qing Y., Organoclays prepared from Montmorillonite with different cation exchange capacity and surfactant configuration, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 67-72.
- [11] Alemdaroglu T., Akkus G., Onal M., Sarikaya Y., Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment, *Turk. J. Chem.*, 27 (2003) 675-681.
- [12] Bhattacharyya K.K.-G., Gupta S.-S., Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics, *Desalination*, 272 (2011) 66-75.
- [13] Zoghane S., Modification et caractérisation de matériaux à base d'argile Algérienne,

Application a l'adsorption de polluants organiques. Thèse de Doctorat (2012) Université deFarhat-Abbas, Sétif, Algérie.

[14] B. Maba (2014), dégradation des effluents textiles (cas d'un colorant synthétique : le bleude méthylène) par procède « Fenton » en utilisant la latérite, Mémoire de master, Eau etAssainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 44 p.

[15] S.A. Kaboré (2015), Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par descharbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 50 p.

[16] R. Djeralfia, A.A. Fakir (2015), Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée « Fenton», Mémoire de master, Chimie, Université Akli MohandOulhadj-Bouira-, 76 p.

[17] T.M. Wilson (1907), The chemistry and staining properties of certain derivatives of themethylene blue, American Journal of Physiology 19, 647-670.

[18] F.Z. Saidi (2013), Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid -Tlemcen -, 88 p.

[19] F. Larbi (2008), Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argilesnaturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Universitéd'Oran ES-SENIA, 126 p.

[20]Attwood D. et Florence A. T., 1983, Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology Chapman and Hall, Londres.

[21]. Chloé giard2011 ;Synthèdesurfactifs à base de polyoxazoline PropriétésPhysicochimiques et formulation, Docteur de l'école nationale supérieure de chimie deMontpellier. 200p

[22]Hadj Mohammed Ahmed, 2013; étude des propriétés thermodynamique d'une surfactant, mémoire de master ,77p

[23]Shubert K., Strey R, et Kahlwert M, Progr. Colloid Polym. Sci., 84, 103 (1991).

[24] Schwartz A.M., J.W. Perry, Surface Active Agents and Detergents, Knieger R.E. publishing company, New York, (1977)

[25] Griffin W.C., Classification of Surface-Active Agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1, 16, (1949).

[26]Salager J.L. (1993) ;Surfactifs en solution aqueuse. Module d'enseignement enphénomènes interfaciaux. Laboratoire de Formulation, Interface, Rhéologie et Procédés. Ecole d'ingénierie chimique. Merida : Université de Los Andes(Venezuela). Cahier FIRP n°F201-A, 27 .

Chapitre 2

Adsorption

2. Adsorption

2.1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) et appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs.

2.2 Types d'adsorption

Au cours du processus d'adsorption, la nature des liaisons formées et l'énergie mise en jeu diffèrent, et pour cela on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

2.2.1 Adsorption physique

La physisorption met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise généralement entre 5 et 40 KJ/mol , ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

2.2.2 Adsorption chimique

La chimisorption implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 KJ/mol . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Caractéristiques des deux types d'adsorption [1].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse entre 5 et 40 KJ/mol	Chaleur d'adsorption élevée >80 KJ/mol
Non spécifique	Très spécifique
Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de mono couche seulement.
Rapide, réversible	Peut-être lente et irréversible.
Pas d'échange d'électrons	Formation de liaisons

2.3 Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se décompose en 4 étapes (figure 2.1) [2] :

- **1ère étape** : Répartition massique des particules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- **2ème étape** : Diffusion extra-granulaire de la matière à travers la couche limite présent autour des particules adsorbées.
- **3ème étape** : Diffusion intra-particulaire où les molécules migrent de la surface vers l'intérieure de la particule au sein des macropores de l'adsorbant.
- **4ème étape** : Réaction d'adsorption physique ou chimique entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

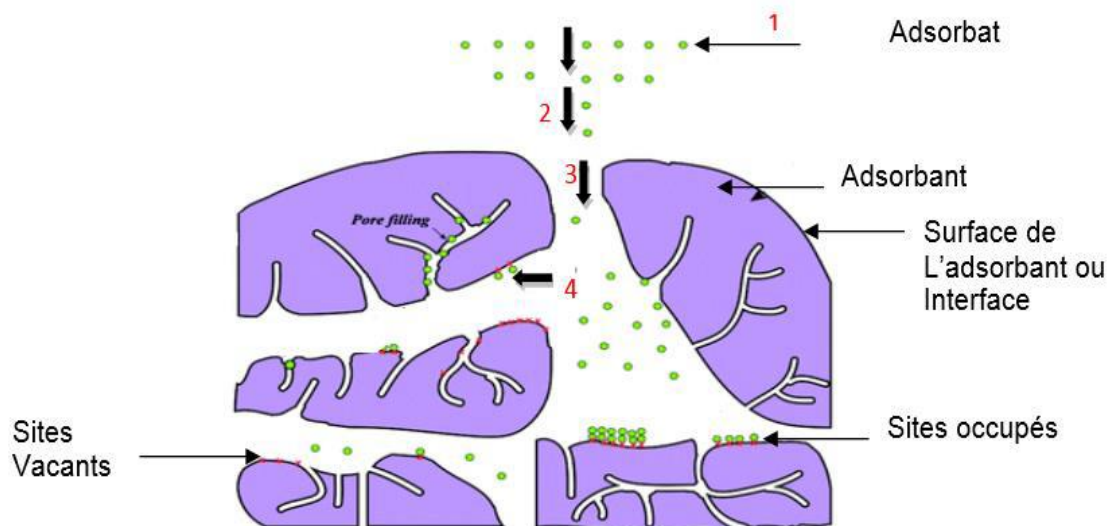


Figure 2.1 : Représentation schématique du processus d'adsorption et ses étapes [2].

2.4 Les facteurs influençant sur l'adsorption

Les facteurs qui influencent l'adsorption peuvent être classés en plusieurs catégories, notamment les propriétés du soluté, les propriétés du solvant, les propriétés du support

adsorbant et les conditions expérimentales. Voici une liste détaillée des facteurs les plus importants qui ont un impact sur l'adsorption [3] :

- ✓ **Propriétés du soluté** : Les caractéristiques physico-chimiques du soluté, telles que sa taille, sa forme, sa charge, sa polarité, sa solubilité et sa concentration, peuvent avoir une incidence sur le processus d'adsorption. En effet, les solutés de plus grande taille offrent une surface d'adsorption plus importante, tandis que les solutés très solubles sont généralement moins adsorbés.
- ✓ **Propriétés du solvant** : Les propriétés physico-chimiques du solvant sont des facteurs déterminants dans l'adsorption. En effet, la polarité, la viscosité et la température du solvant peuvent influencer considérablement la capacité d'un soluté à être adsorbé. Par exemple, un solvant polaire peut être plus apte à capter des solutés polaires, tandis qu'un solvant non polaire favorisera l'adsorption de solutés non polaires.
- ✓ **Propriétés du support adsorbant** : Les propriétés physico-chimiques du support adsorbant jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption. La surface spécifique, la taille des pores, la charge de surface et la nature chimique sont autant de paramètres qui peuvent affecter l'adsorption. Par exemple, un support adsorbant avec une grande surface spécifique aura une capacité d'adsorption plus importante, tandis qu'un support avec des pores plus petits sera plus sélectif dans l'adsorption de certaines molécules en fonction de leur taille.
- ✓ **Conditions expérimentales** : Les paramètres expérimentaux jouent également un rôle important dans l'adsorption. Le pH, la température, la pression et le temps de contact peuvent tous avoir un impact sur l'efficacité de l'adsorption. Par exemple, un pH élevé peut améliorer l'adsorption de solutés ioniques, tandis qu'une température plus élevée peut accélérer la cinétique d'adsorption.

2.5 Les Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité de gaz ou de liquide adsorbé sur une surface solide en fonction de la pression ou de la concentration de la substance présente dans l'environnement. C'est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre, elle permet de caractériser les interactions adsorbat/adsorbant en étudiant l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption des adsorbants. Pour décrire cet équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté

adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante [4- 5]:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

Où :

V : Volume de la solution (L) ;

c_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg. L⁻¹) ;;

c_e : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

Les informations fournies par l'isotherme d'adsorption permettent de caractériser les propriétés d'adsorption d'un matériau, comme sa capacité d'adsorption, sa surface spécifique et la distribution de taille des pores. Les isothermes d'adsorption sont largement utilisées dans divers domaines, notamment la chimie, la physique, la géologie, la biologie et l'ingénierie des matériaux [6].

La forme de la courbe isotherme d'adsorption dépend de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui peut varier en fonction de chaque couple adsorbat-adsorbant étudié. En conséquence, il existe deux classifications principales en fonction de la forme de la courbe d'isotherme d'adsorption.

2.5.1 Classifications de l'IUPAC

Selon cette classification, on distingue six modèles différents [7], qui décrivent comment la quantité d'une substance adsorbée varie en fonction de la pression ou de la concentration (figure 2.2).

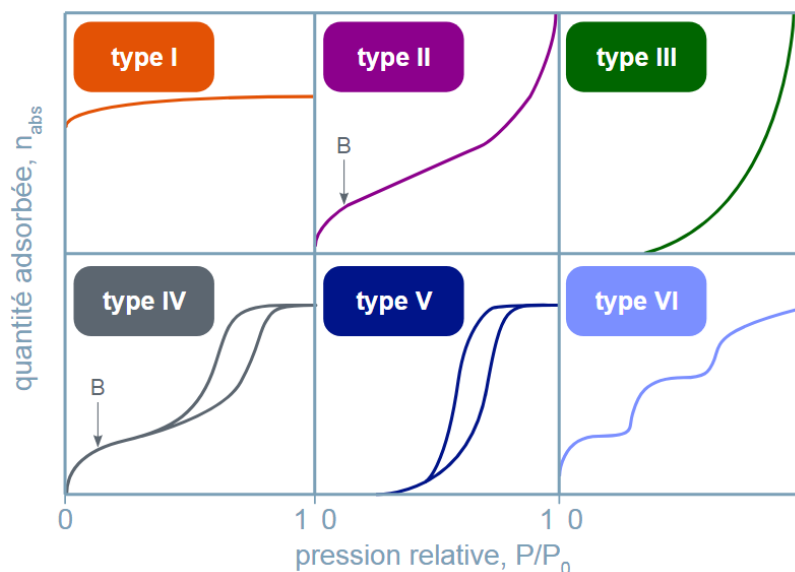


Figure 2.2 : Les différents types des isothermes d'adsorption.

- **Isotherme de type I** : elle est typique d'une adsorption mono couche de type Langmuir, elle se manifeste par une accélération rapide de l'adsorption à faibles pressions, suivie d'une saturation à des pressions plus élevées. Elle est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces planes et homogènes.
- **Isotherme de type II** : elle se caractérise par une croissance rapide de la capacité d'adsorption, suivie d'une zone de transition graduelle avant d'atteindre la saturation, elle est souvent observée lors de l'adsorption sur des matériaux microporeux.
- **Isotherme de type III** : cette isotherme se caractérise par une augmentation lente et progressive de la quantité adsorbée, suivie d'une zone de croissance rapide, avant de se stabiliser à une certaine pression ou concentration. Elle est typique des adsorbants mésoporeux.
- **Isotherme de type IV** : cette isotherme est similaire à celle de type II, cependant elle présente également une hystérésis lors de la diminution de la pression ou de la concentration, un phénomène typique des adsorbants mésoporeux. L'hystérésis est due à une désorption retardée des molécules adsorbées dans des pores plus petits ou plus étroits.
- **Isotherme de type V** : elle se distingue par une augmentation continue de la quantité adsorbée, même après la saturation de tous les sites d'adsorption. Cette augmentation continue est due à l'adsorption qui se produit dans des pores plus grands ou à la formation de films adsorbés sur la surface de l'adsorbant. Elle est caractéristique est propre aux adsorbants macroporeux.
- **Isotherme de type VI** : elle est très rare, c'est une variante de l'isotherme de type II, mais présentant une zone d'adsorption multi couches. Elle est généralement observée pour les gaz adsorbés sur des solides poreux à haute pression.

2.5.2 Classification de Giles

Selon une proposition établie par Giles et ses collaborateurs en 1974, on distingue quatre classes principales (figure 2.3) [8] :

- **L'isotherme de type « S » ou sigmoïde** : il présente à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Cette classe s'obtient lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et les molécules sont adsorbées verticalement.
- **L'isotherme de type « L » (dite Langmuir)** : il présente une concavité tournée vers le bas à faible concentration en solution, qui traduit une diminution des sites libres au fur

et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce type est rencontré lorsque l'adsorption est faible et quand l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

- **L'isotherme de type « H » ou Haute affinité** : il est caractérisé par une forte augmentation de la quantité adsorbée à des pressions très basses, suivie d'une saturation à des pressions plus élevées. Ce type d'isotherme se produit lorsque la surface a une forte affinité pour les molécules adsorbées et que l'adsorption est très efficace même à des pressions très faibles. Ce type d'isotherme est rencontré lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- **L'isotherme de type « C »** : il est caractérisé par une courbe d'adsorption linéaire entre la quantité adsorbée et la pression partielle. Ce type d'isotherme se produit lorsque les molécules de soluté se répartissent uniformément dans les pores de la surface, sans aucune interaction chimique spécifique. Cette classe est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Ces types d'isothermes d'adsorption sont importants pour comprendre les mécanismes d'adsorption des gaz sur les surfaces solides, et pour développer des modèles mathématiques pour prédire et optimiser les processus d'adsorption. La figure ci-dessous illustre les quatre types d'isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.

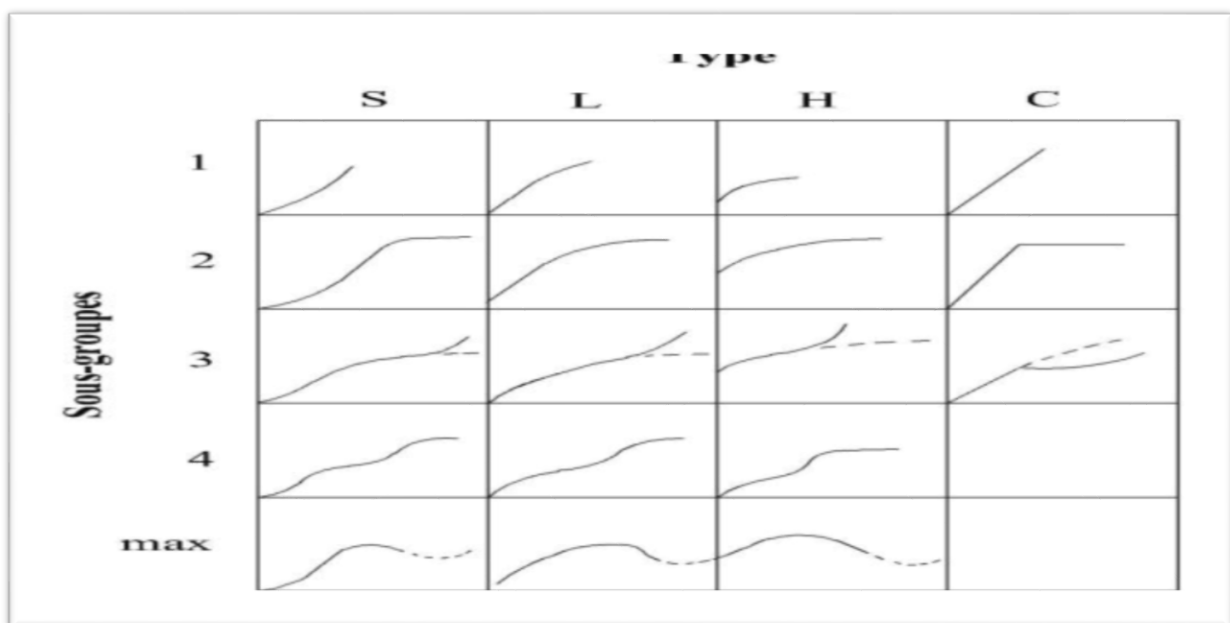


Figure 2.3 : Classification des isothermes d'adsorption de Giles

2.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption représente un champ d'étude crucial dans les domaines de la science des matériaux et de la chimie des surfaces. Ces isothermes se rapportent aux relations mathématiques permettant de décrire la quantité de gaz ou de liquide adsorbée sur une surface solide, en fonction de la pression ou de la concentration dans la phase gazeuse ou liquide [9].

Il existe divers modèles d'isothermes d'adsorption, chacun possédant des avantages et des limites spécifiques selon la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant. Parmi les modèles les plus utilisés, on peut notamment mentionner :

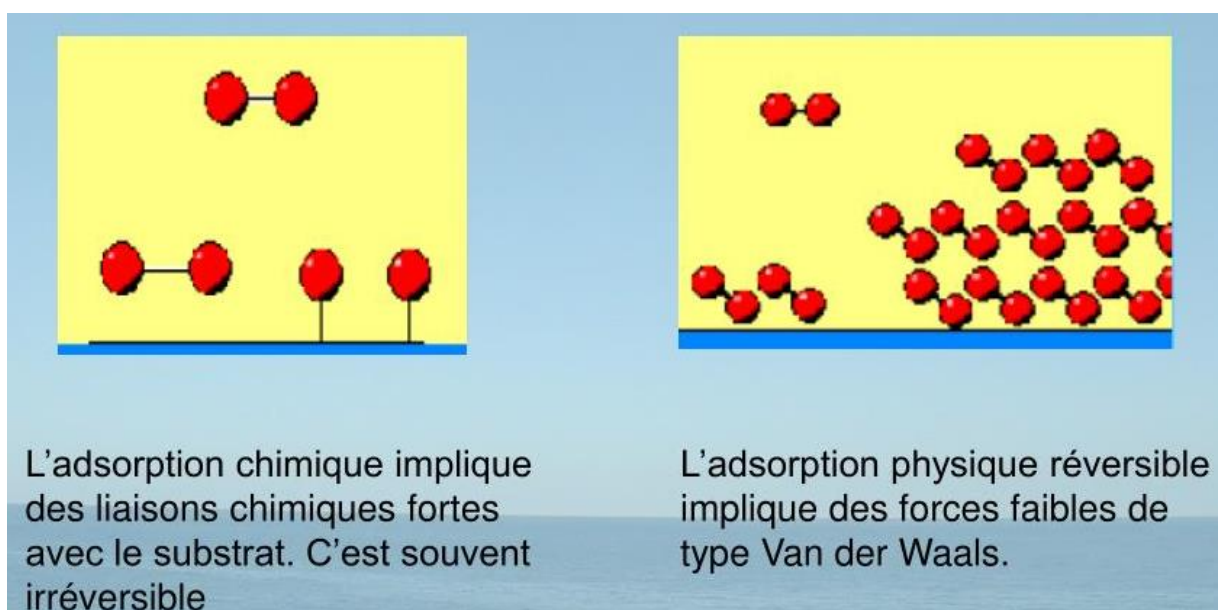


Figure 2.4 : Modèle d'adsorption physico-chimique

2.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un outil couramment utilisé pour modéliser l'adsorption de solutés sur une surface solide. Il repose sur l'hypothèse que la surface d'adsorption est homogène et que les sites d'adsorption sont identiques et non interactifs entre eux. Selon ce modèle, l'adsorption est régulée par une équation de la forme :

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (2.2)$$

Où :

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

q_m : Quantité maximale adsorbable (mg. g⁻¹) ;

k_L : Constante d'adsorption de Langmuir, elle est liée à la température et au système adsorbant adsorbé ;

q_e : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg. g⁻¹) ;

La linéarisation de l'équation (2.2) nous donnera l'équation

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e + \frac{1}{k_L q_m} \quad (2.3)$$

Les deux constantes k_L et q_m peuvent être déterminées graphiquement par le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e , qui nous donnera une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_L q_m$; ou, par le tracé de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$, qui nous donnera une droite de pente $1/k_L q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

L'équation de Langmuir décrit une relation hyperbolique entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration de soluté en solution, reflétant une capacité maximale d'adsorption qui ne peut pas être dépassée. Ce modèle est utilisé dans divers domaines pratiques tels que la purification de l'eau et la séparation des gaz, pour déterminer la capacité d'adsorption et la constante d'adsorption, qui indique la force de l'interaction entre le matériau d'adsorption et le soluté [10].

2.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle théorique qui permet de décrire l'adsorption des molécules sur des surfaces solides. Ce modèle est une alternative au modèle de Langmuir, et il est particulièrement adapté pour décrire l'adsorption sur des surfaces non homogènes ou hétérogènes. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la surface solide sur laquelle les molécules sont adsorbées n'est pas uniforme, ce qui signifie que la force d'adsorption peut varier pour différentes molécules adsorbées. De plus, il suppose que les molécules adsorbées interagissent les unes avec les autres, ce qui peut diminuer la force d'adsorption au fil du temps, lorsque la surface est progressivement occupée.

La relation entre la quantité adsorbée (q_e) et la concentration en soluté en solution (C_e) est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

Où :

K_F : Constante de Freundlich ;

n: Coefficient de Freundlich ;

Le modèle linéaire de Freundlich est souvent exprimé sous la forme linéaire suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

L'équation de Freundlich est exponentielle, ce qui signifie que la quantité de molécules adsorbées augmente rapidement avec la concentration en soluté en solution. Cependant, cette augmentation ralentit progressivement à mesure que la surface d'adsorption est occupée et que les molécules adsorbées interagissent entre elles. En d'autres termes, l'effet de la concentration diminue à mesure que la surface est saturée [11].

En plus des modèles de Langmuir et de Freundlich, il existe d'autres modèles mathématiques pour décrire l'adsorption tels que le modèle de Temkin et le modèle de Dubinin-Radushkevich, qui sont adaptés à des situations spécifiques.

2.7 Modèle cinétique d'adsorption

Le modèle cinétique d'adsorption est une approche utilisée pour étudier la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les molécules sont adsorbées sur une surface solide. Ce modèle prend en compte les processus de transport et de réaction qui se produisent lors de l'adsorption. L'étude des cinétiques d'adsorption, nous permet de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, d'optimiser les conditions de fonctionnement des systèmes d'adsorption et de prédire les performances des matériaux d'adsorption dans différentes situations. Les modèles cinétiques d'adsorption sont nombreux et variés. Parmi eux, on peut citer le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle d'intrication des particules [12].

2.7.1 Le modèle de pseudo-premier ordre

Suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à un instant donné et la quantité maximale d'adsorption possible. Cette relation est décrite mathématiquement par l'équation [13]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_m - q_t) \quad (2.6)$$

où

q_t : la quantité adsorbée à un instant t (mg/g) ;

q_m : la quantité maximale d'adsorption possible (mg/g) ;

K_1 : la constante de vitesse (min^{-1})

2.7.2 Le modèle de pseudo-second ordre

Suppose que la vitesse d'adsorption dépend de la surface disponible pour l'adsorption et de la concentration des sites actifs de la surface solide. L'équation cinétique correspondante est la suivante [14]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_m - q_t)^2 \quad (2.7)$$

Où

K_2 : la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g.min/mg) ;

2.7.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle a été proposé par Weber et Morris, il est souvent utilisé lorsque la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant. L'équation de ce modèle est [15] :

$$q_t = K_d \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.8)$$

Où,

K_d : est la constante de vitesse d'intrication des particules

2.8 Etude thermodynamique

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamique spécifiques au processus d'adsorption étudié : l'énergie libre (ΔG^0), L'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0). La variation de l'adsorption maximale avec la température (T) en utilisant les relations thermodynamiques de base suivantes:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (2.9)$$

$$\ln K_d = \Delta G^0/RT \quad (2.10)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T \quad (2.11)$$

$$K_d = Q_e/C_e \quad (2.12)$$

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG^0 indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant – adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.

Références bibliographiques

- [1] B, Yassine. Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences. Mémoire de magistère. Université de Béjaia-Abderrahmane Mira (2010).
- [2] HAYOUN. B. "Etude expérimentale de l'adsorption de polluants organiques sur des matériaux naturels ou modifiés". Mémoire de master (2022). Université de Béjaia Abderrahmane Mira.
- [3] Boucif. A. "Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre". Mémoire de magister (2009). Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.
- [4] M, Creanga. Procédé AD_OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [5] L. E. S. Jabry, R. Moussa. Caractérisation physico-chimique d'argiles marocaines. Journal de chimie physique. 88 (1991) 2347-2353.
- [6] Ruthven. D. M. "Principles of adsorption and adsorption processes". (1984) John Wiley & Sons.
- [7] Rouquerol. J, et al. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications". (2013) Academic press.
- [8] Limousin. G, et al. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement". Applied geochemistry. 22(2) (2007) 249-275.
- [9] Eaqub. A, et al. "Adsorption Isotherm: physical Basis, Modeling and Measurement, Advances in colloid and interface Science". (2017).
- [10] Langmuir. I. "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids." Journal of the American chemical society. 38(11) (1916) 2221-2295.
- [11] Vadi. M, et al. "Investigation of Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherm of tramadol by multi-wall carbon nanotube. Asian Journal of Chemistry. 25.10 (2013) 5467.

[12] Wang. J, Guo. X. "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods". Journal of Hazardous materials. 390 (2020) 122156.

[13] Lagergren. S. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances" Sven. Vetenskapsakad. Handlingar. 24 (1898) 1-39.

[14] Ho.Y, Gordon. M. "Pseudo-second order model for sorption processes" Process biochemistry. 34(5) (1999) 451-465.

[15] Weber. J, Walter. J, Carrell. M. J. "Kinetics of adsorption on carbon from solution" Journal of the sanitary engineering division. 895(2) (1963)31-5.

Chapitre 3

**Méthodes de caractérisations
physico-chimiques**

3.1 Préparation et Caractérisation des produits

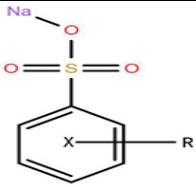
3.1.1 Purification de l'argile

Le traitement préliminaire de l'argile a été effectué afin d'éliminer les impuretés agrégées. Ce procédé de purification consiste à verser une masse de l'argile brute dans l'eau distillée, avec un rapport solide/liquide (1 :5). Le mélange est soumis à une bonne agitation pendant 2 heures jusqu'à l'homogénéisation complète suivie d'une centrifugation pendant 15 minutes à 3500t/min à température ambiante. Cette opération (agitation-centrifugation-récupération) est répétée 3 fois jusqu'à ce que nous obtenions de l'eau pure. La suspension d'argile a ensuite été répartie dans des plats en PVC et laissée à sécher pendant 4 jours à température ambiante. Une fois sèche, l'argile a été broyée finement à l'aide d'un broyeur. Cette technique permet d'avoir des fractions granulométriques bien déterminées.

3.1.2 Caractéristiques du Tensioactif

Dans notre travail j'ai utilisé l'activation par intercalation d'un tensioactif en l'occurrence le Dodécylbenzènesulfonate de Sodium (SDBS), dont les propriétés sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3.1 : Caractéristiques du Tensioactif [1]

Tensioactif	Dodécylbenzènesulfonate de Sodium (SDBS)
Structure	
Masse molaire (g/mol)	348.7
Apparence	Poudre blanche ou jaune clair
Formule chimique	$R-C_6H_4-SO_3Na$ ($R=C_{10-13}$)
Matière active	$\geq 30 \pm 3\% - 90 \pm 3\%$
Densité	≥ 0.18 g/ml
Eau	$\leq 3\%$
pH	8.5~11.5
Solubilité	Totalement soluble dans l'eau.

3.1.3 Activation de l'argile

L'activation des argiles peut se faire de plusieurs façons, les plus couramment utilisées sont : L'activation thermique, l'activation chimique, l'activation par NaCl, l'activation par intercalation d'autres molécule et l'activation par ultrasons.

Dans notre cas, Le traitement secondaire consiste à activée l'argile purifiée par un tensioactif selon le diagramme d'activation citez ci-dessous :

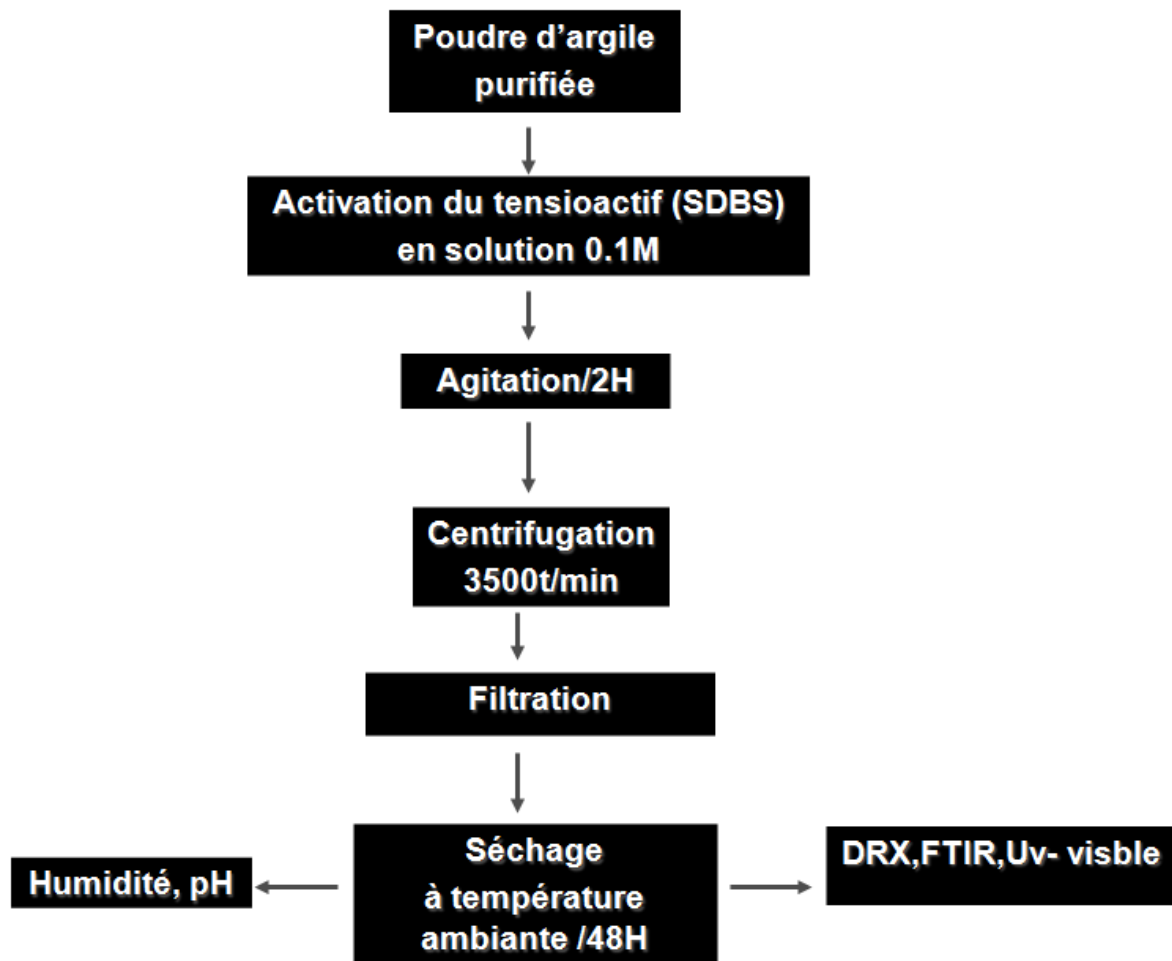


Figure 3.1 : Diagramme d'activation du tensioactif (SDBS)

3.2. Méthodes de caractérisations physico-chimiques

Nombreuses techniques physicochimiques sont utilisées dans la caractérisation des adsorbants et des adsorbats. Dans notre travail, j'ai utilisé les méthodes suivantes.

3.2.1 pH-mètre

Le pH est la mesure de l'acidité ou la basicité d'une solution.

pH : potentiel hydrogène = $-\log [H_3O^+]$

En réalité, seuls les ions participent à la réaction :

$$pH = -\log a_{H_3O^+} + \quad (3.1)$$

a : activité = $\gamma [H_3O^+]$

γ : coefficient d'activité (compris entre 0 et 1)

Produit ionique de l'eau $[H_3O^+] * [OH^-] = 1,008 \cdot 10^{-14}$ à 25°C. (3.2)

La concentration de H_3O^+ varie de 1 à 10^{-14} mol/L

Echelle de pH, de 0 à 14

Influence de la température : déplace l'équilibre ionique



Figure 3.2 : pH-mètre (HANNA instrument 211)

3.2.2. Humidimètre

Un testeur d'humidité est un appareil qui va permettre de mesurer précisément le taux d'humidité dans l'air, c'est –à-dire le pourcentage d'eau présent dans les matériaux.



Figure 3.3 : Humidimètre (Sartorius MA 45 Infrared Moistere Analyzer)[2]

3.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique fondamentale pour caractériser et déterminer la nature et la structure des substances cristallines (telles que les cristaux, les métaux, l'argile)

grâce à la disposition de leurs atomes dans des plans cristallins spécifiques [3]. Lorsqu'un faisceau de photons de rayons X interagit avec un échantillon de cristal, une partie du rayonnement (d'une longueur d'onde égale à la longueur d'onde du rayonnement incident λ) est déviée à des angles spécifiques (θ) dont les valeurs sont directement liées aux distances "d" entre les plans du réseau par la loi de Bragg :

$$2\sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Où n est l'ordre de diffraction (entier)



Figure 3.4 : L'appareil DRX- Na-V

3.2.4. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF

La spectroscopie infrarouge (IR) offre une solution rapide pour l'identification d'un composé organique. Il suffit de revoir l'identité de chaque bande dans le spectre de revue et le spectre de produit étudié, S'assurer d'utiliser les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide). Cette analyse est principalement utilisée pour l'analyse quantitative de la molécule, Il peut également détecter la présence d'une association spécifique. Chaque liaison dans une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend de :

- ✓ Type d'atomes de liaison
- ✓ Type d'association

Seules les vibrations qui modifient le moment dipolaire de la molécule absorbent le rayonnement infrarouge.

La gamme infrarouge, qui contient les énergies vibrationnelles des liaisons moléculaires, est divisée en trois zones[4]:

- Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5$ mm (ou $V = 4000$ à 12500 cm^{-1}) ;
- infrarouge moyen : $\lambda = 2,5$ à 25 mm (ou $V = 400$ à 4000 cm^{-1}) ;
- Rayonnement infrarouge lointain : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $V = 10$ à 400 cm^{-1}).

Cette analyse est effectuée à travers les étapes suivantes, où après avoir préparé le porte-échantillon (nettoyage et séchage), nous plaçons l'échantillon, puis le pressons en vérifiant que sa surface est uniforme, puis nous allumons l'appareil avec son mode d'emploi avec le choix de l'analyse sans KBr, puis nous attendons que les résultats apparaissent et les téléchargeons.



Figure 3.5 : Appareil spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier (FTIR)

3.2.5. Spectrophotomètre UV-Visible

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse une fraction de lumière incidente, coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert.

$$DO = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon lc \quad (3.4)$$

Avec :

DO : densité optique.

I et I₀ : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde.

λ : à l'entrée et la sortie de la cellule de référence.

l : épaisseur de la cellule référence (cm).

C : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm) [5].

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchi, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- ✓ la lumière utilisée doit être monochromatique ;
- ✓ les concentrations doivent être faibles ;
- ✓ la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- ✓ le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ (Figure 3.5) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser

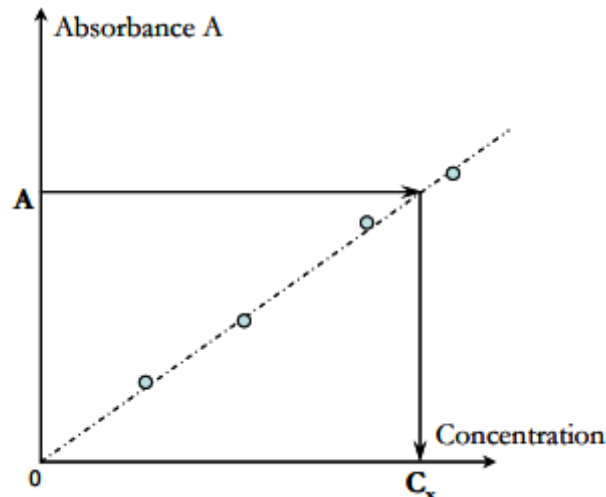


Figure 3.6 : Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,5$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur j'ai considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées. La loi de Beer - Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant. Dans les autres cas on choisira la chromatographie en phase liquide à haute performance.



Figure 3.7 : L'appareil d'UV/Visible (SHIMADZU UV-2401PC).

Références bibliographiques

- [1] <https://www.irocoatingadditive.com/fr/product/sdbs/>
- [2] L. A. et al Elbariji S., Eljazouli H., Kabli H., "Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. Contes rendus chimie," no. 9 (10), pp. 1314–1321, 2006.
- [3] J.-P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux ," *Ed. Bordas*, no. Paris, p. p 61, 1989.
- [4] J. B. O.Ahmet, A.rnek, O.Mahmut, B.Zacar, I.Ayhan, S.engil, "O.Ahmet, A.rn," *Eng*, no. 37, pp. 192–200.
- [5] N. L, "Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuillets d'olivier," Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.

Chapitre 4

Résultat et discussion

4. Propriétés spectrales des adsorbants

Dans cette partie, j'ai défini plusieurs techniques d'analyses spectrales importantes pour déterminer les structures cristallines et la morphologie des deux adsorbants, pour le but de voir les effets d'adsorption de l'argile brute et l'argile activée par un tensioactif sur un colorant à usage pharmaceutique comme un micropolluant organique. Les structures cristallines et l'état énergétique vibrationnel de la molécule de l'argile brute et l'argile activée sera détecté par les appareils DRX et IR, l'effet de la décoloration de colorant sera remarqué par une analyse UV, l'acidité sera examinée par le pH-mètre.

4.1 Caractérisations d'argile brute et modifiée

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire. Sa formation est liée aux dégradations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. Grace à diverses propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la dépollution des eaux ou le stockage des déchets.

4.1.1. Caractéristiques en termes de pH et d'humidité

Le tableau 4.1 présente une comparaison entre une argile active et une argile non active en termes de pH et d'humidité. On constate que l'argile active a un pH de 6,5, ce qui indique qu'un milieu légèrement acide est comparé à l'argile non peignée, alors que l'Argile non activée a un pH de 8,5, ce qui indique un milieu basique. En ce qui concerne l'humidité, nous constatons que le pourcentage d'humidité est élevé dans l'argile activée est de 8,38% par rapport à l'argile non activée, où il est de 2,26%, ce qui indique que l'argile activée a une grande capacité à absorber l'eau [1].

Tableau 4.1 : pH et Humidité d'argile (active et non active)

Adsorbants	pH	Humidité
Argile activé	6.5	8.34%
Argile non activé	8.5	2.26%

4.1.2 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF

L'argile brute et activée séchés a 100°C/24h, ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier sur un spectromètre SHIMADZU FTIR-8000. Les deux solides ont été préparés sous forme de matrice solide (mélange KBr) et analysés par absorption. Les essais

de FTIR ont permis de confirmer que les matériaux analysés ont une structure cristalline

Les spectres obtenus sont illustrés par la (figure 4.1.) On constate :

- Bande large autour de 3400 cm^{-1} : Cette bande correspond aux vibrations de la liaison O-H de l'eau adsorbée et des groupes hydroxyle des minéraux argileux. L'intensité plus élevée de cette bande dans l'argile active suggère une plus grande quantité d'eau adsorbée ou une plus grande surface spécifique, ce qui est en accord avec les résultats précédents sur l'humidité [2].
- Bande vers 1630 cm^{-1} : Cette bande est associée à la déformation de la molécule d'eau. Son intensité est également plus élevée dans l'argile active, confirmant la présence d'une plus grande quantité d'eau.
- Bandes entre 1000 et 1200 cm^{-1} : Ces bandes sont caractéristiques des vibrations de la liaison Si-O. Les différences d'intensité et de position de ces bandes entre les deux argiles peuvent indiquer des variations dans la structure tétraédrique de la silice, ou la présence de cations interfoliaires différents.
- Bandes en dessous de 1000 cm^{-1} : Ces bandes sont associées aux vibrations des liaisons métal-oxygène (M-O) dans les octaèdres et tétraèdres des minéraux argileux. Les différences observées peuvent être liées à la nature des cations présents dans la structure (Al, Fe, Mg) et à leur coordination [3].
- L'absence des pics de C-H environ $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ est injustifiable.

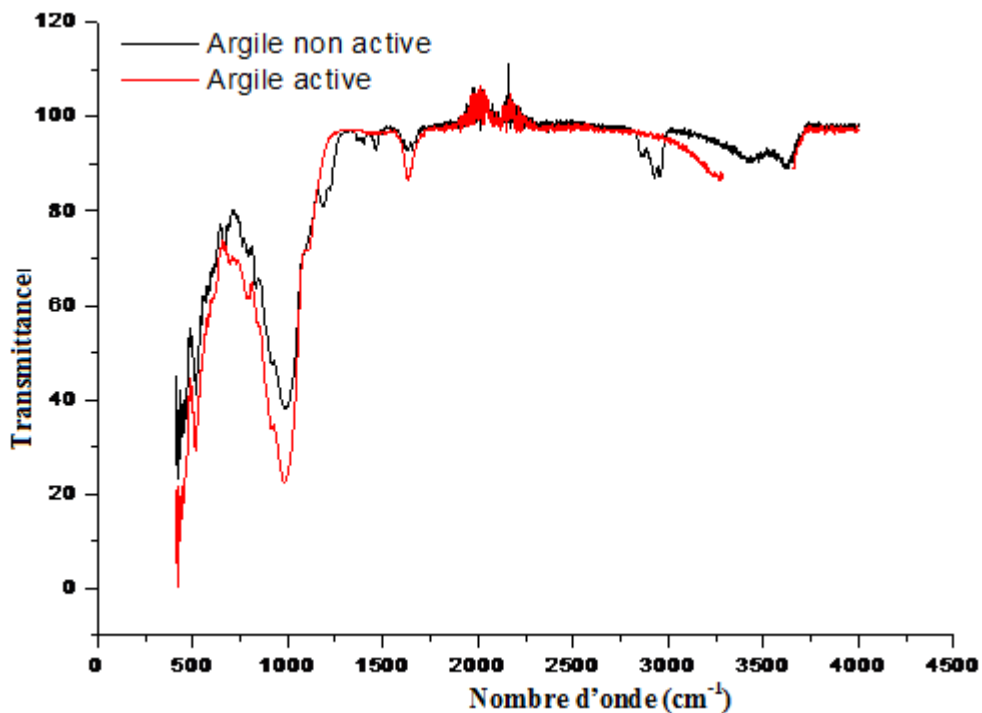


Figure 4.1 : Spectre infrarouge d'argile brute et argile activée

4.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé est un diffractomètre Xpert Pro (Panalytical) utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Ce diffractomètre est équipé d'une chambre haute température (HTK16 Anton Paar) qui permet de suivre l'évolution de la structure cristalline lors d'un traitement thermique. L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux l'argile brute et activée ont été enregistrés dans les mêmes conditions opératoires que celle reportées dans le chapitre (3). Le spectre présenté sur la (figure 4.2) permettent d'identifier la structure des deux adsorbants

La figure. 4.2 et d'après le diagramme DRX obtenu, l'argile brute présente une composition minéralogique et des distances interfoliaires pratiquement identiques à la bentonite. La bentonite est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à 15.037 \AA (001) et les trois autres sont à 4.479 \AA (110), 2.567 \AA (200) et 1.498 \AA (001) [4]. Par appréciation pour l'argile activée des réflexions caractéristiques des phyllosilicates ont été détectées à $(2\theta = 25^\circ)$ et $(2\theta = 50^\circ)$ indiquant la structure du tensioactif.

Tableau 4.2 : Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).[5]

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5
%	54.92	16.92	1.95	0.02	4.29	0.71	1.23	0.73	0.05	0.13

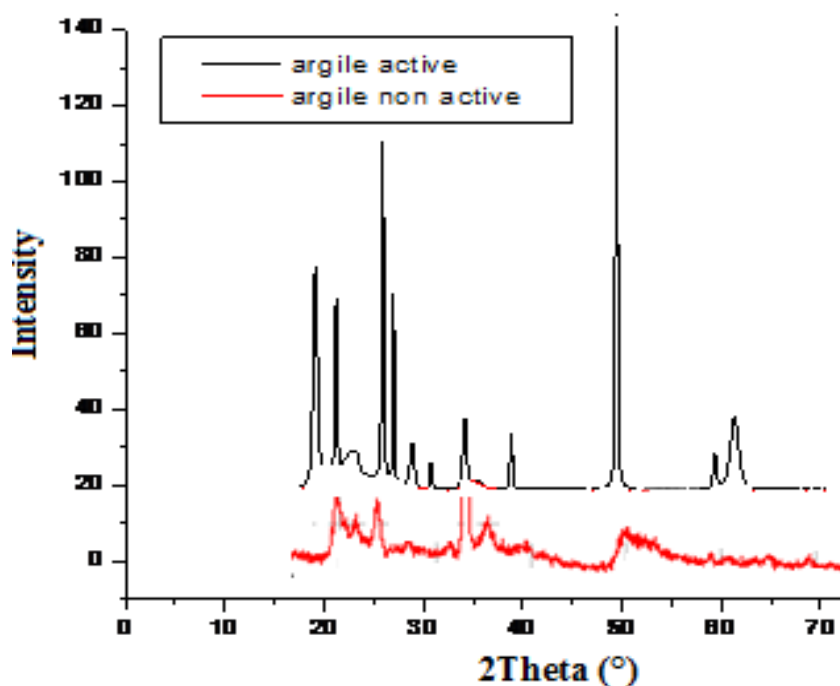


Figure 4.2 : Diffraction des rayons X (DRX)

Tableau 4.3 : Paramètres cristallographiques de l'argile brute et modifiée.

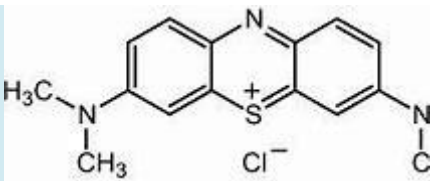
Argile	2Theta (°)	d ₀₀₁ (Å)
Brute	50	1.498
Modifiée	50	14.31

D'après les résultats, on remarque qu'il existe une augmentation de l'espace interfoliaire de 1.498 Å jusqu'à 14,31 Å. Cette augmentation se traduit par l'intercalation du SDBS. D'autre part, l'espace basal reste. Ces résultats sont trouvés par d'autres études bibliographiques [5], ont montré que l'arrangement des cations organiques intercalés et l'espacement basal des argiles organophiles sont étroitement liés à la longueur et le nombre de la chaîne alkyle et la quantité de tensioactif utilisée.

4.2. Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé organique (de son vrai nom methylthionium chlorure) utilisé dans de nombreux domaines, notamment la médecine et comme colorant. Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action fongicide et bactéricide. On en trouve dans beaucoup de pharmacies ou à défaut dans les drogueries et les magasins de produits chimiques.

Tableau 4.4 : Les principales caractéristiques physico-chimiques du BM [6].

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants Basiques
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
Dimensions (Å°)	15 (diamètre)
λ _{max}	644 nm
Structure	

4.2.1. Etalonnage de la solution

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) appartient à l'intervalle de 200 à 700nm du colorant bleu de méthylène.

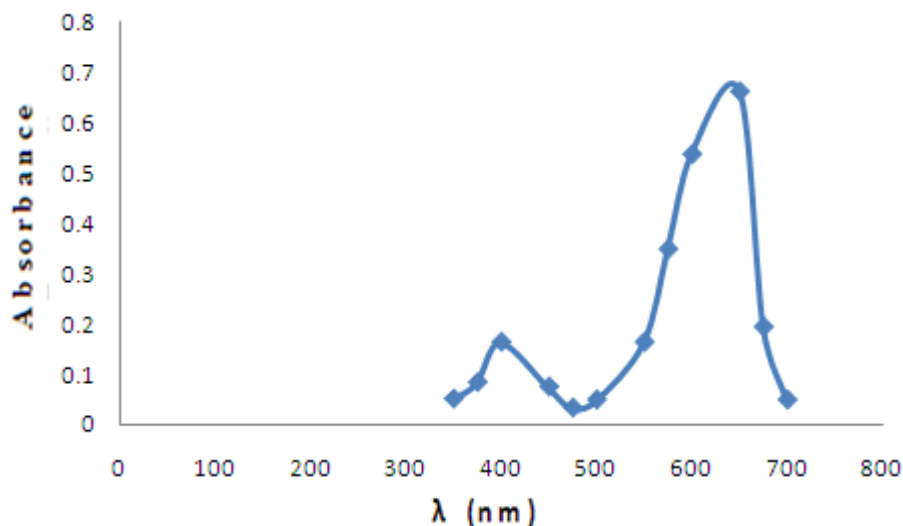


Figure 4.3 : Longueur d'absorbance (λ_{\max}) du colorant Bleu de Méthylène

Tableau 4.5 : Valeur de λ_{\max} de l'adsorbat

Adsorbat	BM
λ_{\max} (nm)	650nm

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela, j'ai tracé les courbes d'étalonnage pour l'adsorbat utilisé à différentes concentrations afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer- Lambert est respectée (obtention d'une droite). L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer - Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot \lambda \cdot C \quad \text{IV (1)}$$

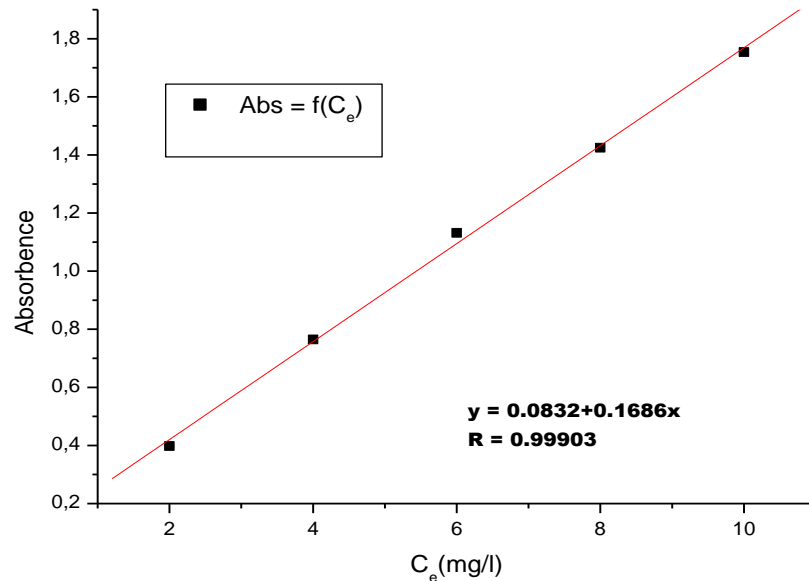


Figure 4.4 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

La courbe est une droite passe par l'origine, avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R = 0,999$).

4.2.2. Analyse d'adsorption du Bleu de méthylène sur l'argile brute

Dans ce travail on s'est intéressé à la décoloration de BM et par deux adsorbants en milieu hétérogène. Le premier adsorbant c'est l'argile brute lavé plusieurs fois à l'eau distillée et séchée à l'air pendant quelques jours. Le second adsorbant c'est de l'argile activée par un tensioactif est un composé à molécules amphiphiles. Cela signifie qu'il est formé de deux parties ayant chacune une polarité différente. D'abord, on a la partie lipophile : elle peut se lier aux matières grasses et est apolaire (de charge électrique nulle). A la fin de ce chapitre on a comparé l'efficacité de décoloration des deux adsorbants

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, j'ai suivi la cinétique d'adsorption de BM, pour une concentration initiale de 100 mg/l, avec des masses d'argiles brute et activée.

4.3 Effets des paramètres physico-chimiques

J'ai étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que la concentration initiale, le pH, le temps de contact et la température. Les isothermes d'adsorption et les cinétiques d'adsorption ont été calculées pour avoir un événement précis sur l'efficacité d'adsorption

4.3.1 Effet de la Concentration initiale C_0

Une expérience d'adsorption interrompue a été réalisée avec un changement de la valeur de concentration initiale du colorant Bleu du méthylène (3, 6, 12, 19 et 25) mg/l.

Les expériences ont été réalisées en utilisant 0,05 g d'argile (activée et non activée) et en la plaçant dans 100 ml de solution de colorant (à différentes concentrations initiales) dans des tasses à écailles de 100 ml. On a laissé la solution absorber le colorant pendant 4 heures, puis la solution colorée a été séparée des substances absorbées par centrifugation à 2600 tr / min pendant 5 minutes. Après cela, la concentration du pigment restant dans la solution a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre lumière visible/ultraviolet.

Les quantités d'adsorption du bleu de méthylène ont été calculés selon l'équation (4.2) :

$$\text{Quantité d'adsorption : } q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad \text{IV (2)}$$

Où :

q est la quantité d'adsorption (mg / g) ;

C_0 est la concentration initiale de la solution de rhodamine B (mg / l) ;

C est la concentration résiduelle de la solution de rhodamine B après adsorption (mg/l)

V est le volume d'eaux usées simulées (l) ;

m est la dose d'adsorbant (g).

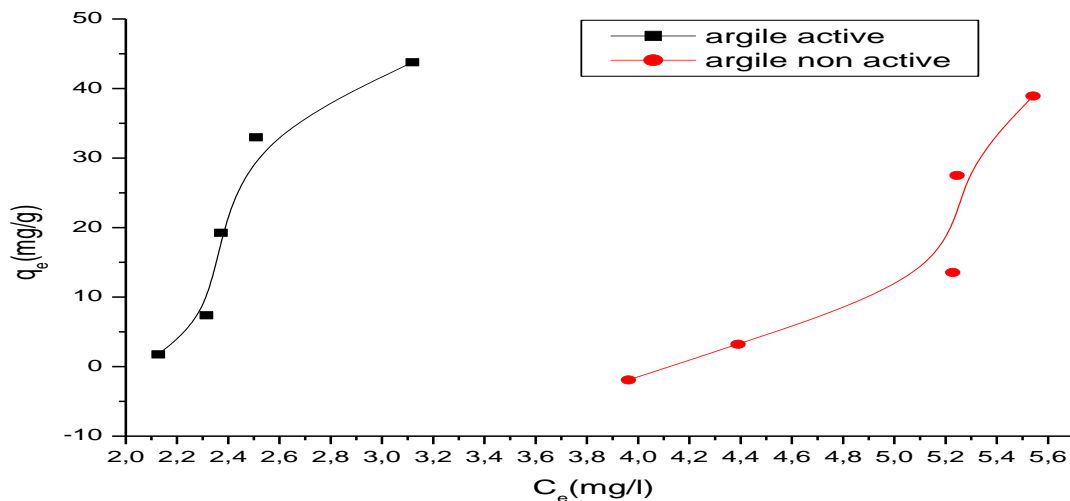


Figure 4.5 : Effet de la concentration initiale de la solution de bleu de méthylène sur l'élimination de bleu de méthylène par l'argile (active/ non active)

La figure 4.5 montre que la quantité du BM adsorbée par unité de masse d'argile augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BM. Cela est dû à l'accroissement

du gradient de concentration qui favorise l'énergie cinétique des molécules du BM de la solution vers l'adsorbant.

On note la compatibilité de l'adsorption avec la classification du type S. Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possèdent un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [7].

4.3.2 Effet du Temps

Une expérience d'adsorption ininterrompue a été réalisée avec un changement de la durée d'adsorption (30, 60, 90 et 120 minutes). Les expériences ont été réalisées en utilisant 0,05 g d'argile (activée / non activée) et en la plaçant dans 100 ml de solution de bleu de méthylène à une concentration de 25 mg/l dans des tasses à écailles de 100 ml et en la laissant absorber le colorant pendant des périodes spécifiées. Après cela, l'argile sur laquelle l'adsorption a eu lieu a été séparée de la solution colorée restante à l'aide de la technologie centrifuge. La solution séparée a ensuite été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre lumière visible/ultraviolet.

Le graphique de la Figure 4.6 représente la variation de la quantité d'adsorption (q , en mg/g) du bleu de méthylène sur deux types d'argile (active et non active) en fonction du temps d'adsorption (t , en minutes).

L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 100 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant. L'argile active se distingue de l'argile non active par une capacité d'adsorption du bleu de méthylène significativement plus élevée, bien que les deux matériaux présentent une cinétique d'adsorption initiale rapide [8]

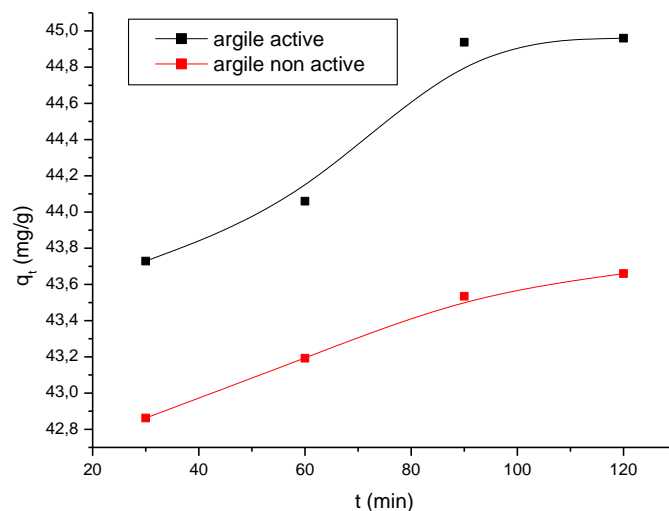


Figure 4.6 : Variation des quantités d'adsorption d'argile pour la solution de bleu de méthylène, avec une concentration initiale de 25 mg / l en fonction du temps d'adsorption

4.3.3 Effet du pH d'adsorption

Une expérience d'adsorption ininterrompue a été réalisée avec un changement de la valeur du pH (2, 4, 6, 8, 10 et 12). Les expériences ont été réalisées en utilisant 0,05 g d'argile (activée / non activée) et en la plaçant dans 100 ml de solution bleue de méthylène à une concentration de 25 mg/l dans des calices de 100 ml et en la laissant absorber le colorant pendant 4 heures. Après cela, l'argile sur laquelle l'adsorption a eu lieu a été séparée de la solution colorée restante à l'aide de la technologie centrifuge. La solution séparée a ensuite été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre lumière visible/ultraviolet.

La Figure 4. 7 illustre l'évolution de la quantité d'adsorption (q , en mg/g) du bleu de méthylène sur deux types d'argile (active et non active) en fonction du pH de la solution.

L'adsorption du bleu de méthylène augmente avec le pH pour les deux argiles, atteignant un maximum à des pH élevés. Cependant, l'argile active se distingue par une capacité d'adsorption significativement plus élevée dans des valeurs de pH élevés (milieu basique). Ce qui pourrait être attribué à une surface spécifique plus élevée, à une charge de surface plus favorable et à une composition minérale différente.

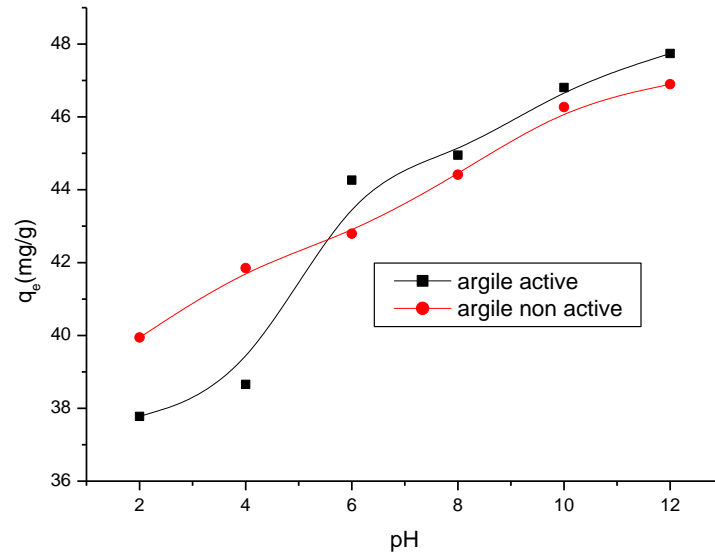


Figure 4.7 : Variation des quantités d'adsorption d'argile pour la solution de bleu de méthylène, avec une concentration initiale de 25 mg / L en fonction du pH

4.3.4 Effet de la température d'adsorption

Pour mesurer l'effet de la température sur le processus d'adsorption, j'ai préparé une concentration initiale de 25 mg / l, et j'ai mis une masse d'argile active et non active, puis j'ai mis les solutions précédentes à différentes températures (25, 35, 45 degrés). Après avoir placé les échantillons dans une centrifugeuse, les avoir filtrés et mesuré l'absorbance j'ai tracé les variations des quantités d'adsorption d'argile active et non active sur la solution de bleu de méthylène (voir la Figure 4.8)

D'après la forme générale des deux courbes, nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, pour l'argile non active nous remarquons une faible augmentation de la capacité d'adsorption où elle était de 44 mg/g à 25 degrés, quant à l'argile active, la capacité d'adsorption minimale était de 45 mg/g à une température de 25 degrés pour atteindre 47.5 mg/g à 45 degrés, et nous pouvons également noter l'écart de capacité d'adsorption entre l'argile active et non active car elle est plus grande dans l'argile active. La raison de l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due au fait que le processus d'adsorption est un processus exothermique, de plus, les molécules du tensioactif à haute température ont une énergie cinétique élevée, ce qui réduit les chances qu'elles s'accumulent à la surface du matériau adsorbant

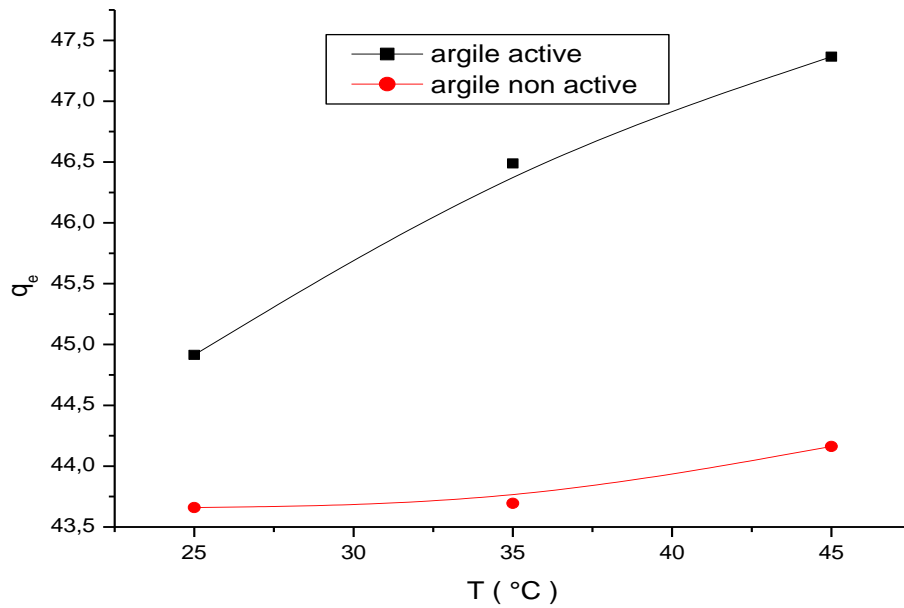


Figure 4.8 : Variation des quantités d'adsorption d'argile pour la solution de bleu de méthylène, avec une concentration initiale de 25 mg / L en fonction du température (°C)

4.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants organiques et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats dénommés selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

4.4.1. Modèle de Langmuir

La forme linéaire d'isotherme de Langmuir est donnée par

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad 4 (3)$$

C_e : Concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l) ;

q_{\max} : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

K_L : Constante cinétique de Langmuir (1/mg).

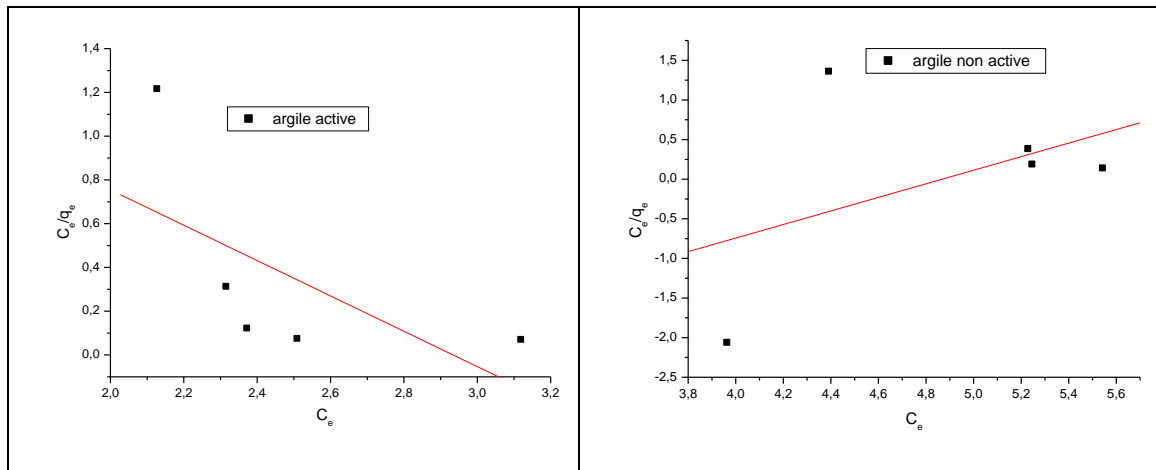


Figure 4.9 : Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par équations de Langmuir d'argile (active/ non active)

4.4.2 Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4.4}$$

K_f et n : Constantes expérimentale du Freundlich

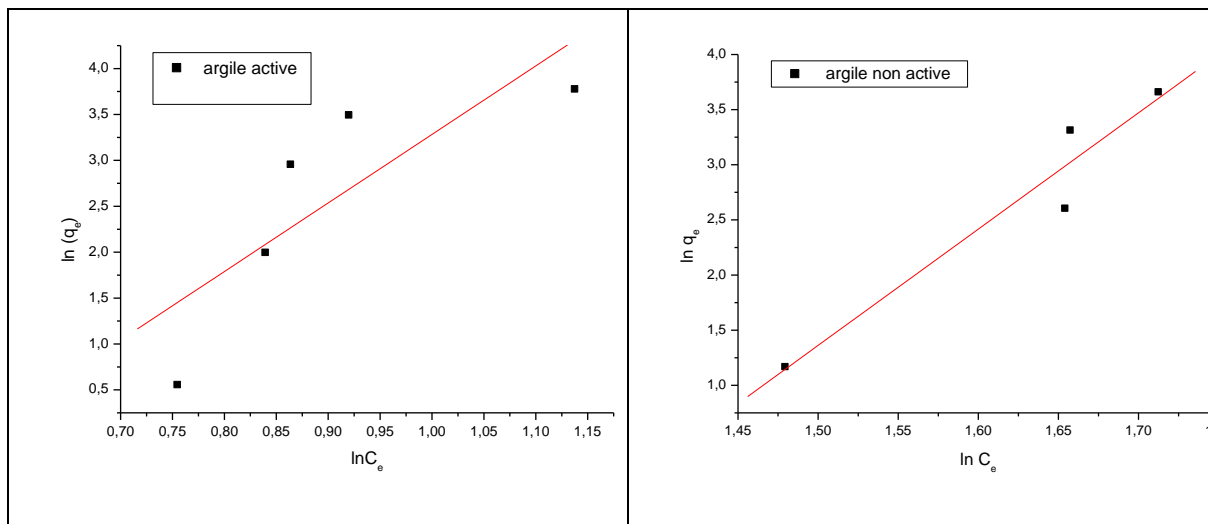


Figure 4.10 : Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par équations de Freundlich d'argile (active/ non active)

Tableau 4.6 : Paramètres d'isotherme d'adsorption

Argile			
Équation des Isothermes d'Adsorption	Paramètres	Active	Non active
Langmuir	q_m (mg/g)	1,2378	1,16765
	K_L (L/mg)	0,6525	0,7334
	R^2	0,6246	0,4543
Freundlich	n	0,1339	0,0948
	K_f	0,0152	0.0526
	R^2	0,82156	0,96725

Tableau 4.6 présente les paramètres issus de deux modèles d'isothermes d'adsorption couramment utilisés : Langmuir et Freundlich. Ces modèles permettent de décrire la relation entre la quantité d'une substance adsorbée (bleu de méthylène) sur un adsorbant (une argile active et non active) et la concentration de cette substance dans la solution.

Nous notons que les deux argiles lors de l'application du modificateur de Langmuir avaient une Valeur R bien inférieure à un, puisque l'argile activée nous la trouvons avec une valeur de ($R=0.6246$), mais dans l'argile non activée ($R=0.4543$), au contraire, lors de l'application de l'équation de Freundlich, nous trouvons une Valeur (R) très proche de 1, où dans l'argile activée elle était ($R= 0.8215$) et dans la non activée ($R=0.9672$), c'est-à-dire que l'équation de Freundlich correspond à l'adsorption [10]. Modèle de Freundlich est plus empirique et décrit l'adsorption hétérogène sur des sites de surface non uniformes.

4.5 Cinétique d'Adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité s'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [11].

4.5.1. Cinétique pseudo-du premier ordre modèle

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - tK_1 \tag{5}$$

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

q_e et q_t sont les unités d'adsorption quantité (mg / g) de bleu de méthylène à l'équilibre d'adsorption et au temps t .

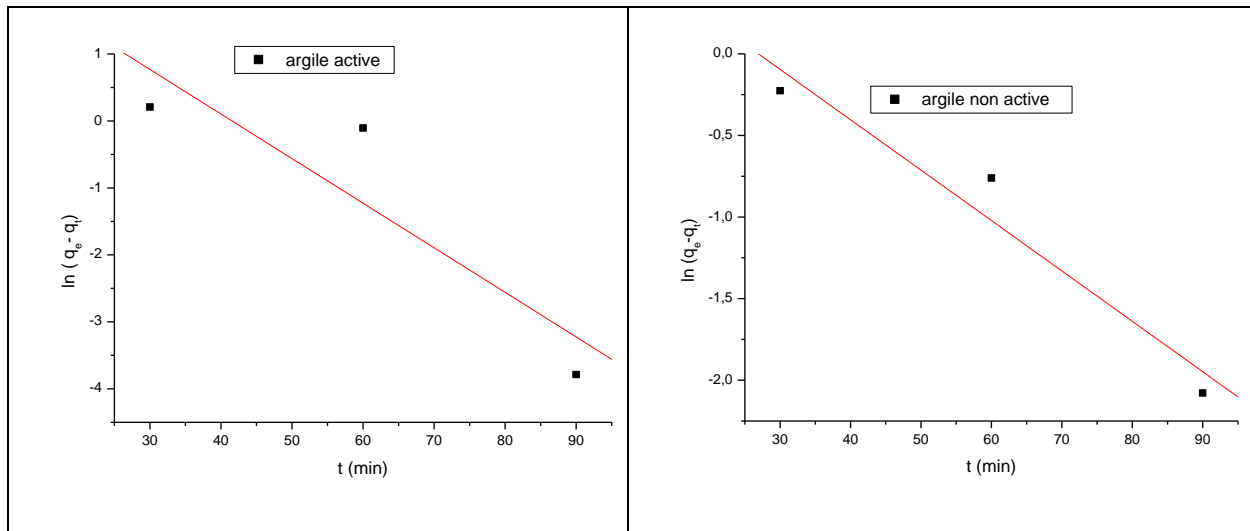


Figure 4.11 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par argile (active/ non active) cinétique pseudo-du premier ordre modèle

4.5.2. Cinétique pseudo-du seconde ordre modèle

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \times K_2} + \frac{1}{q_e} t \tag{6}$$

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

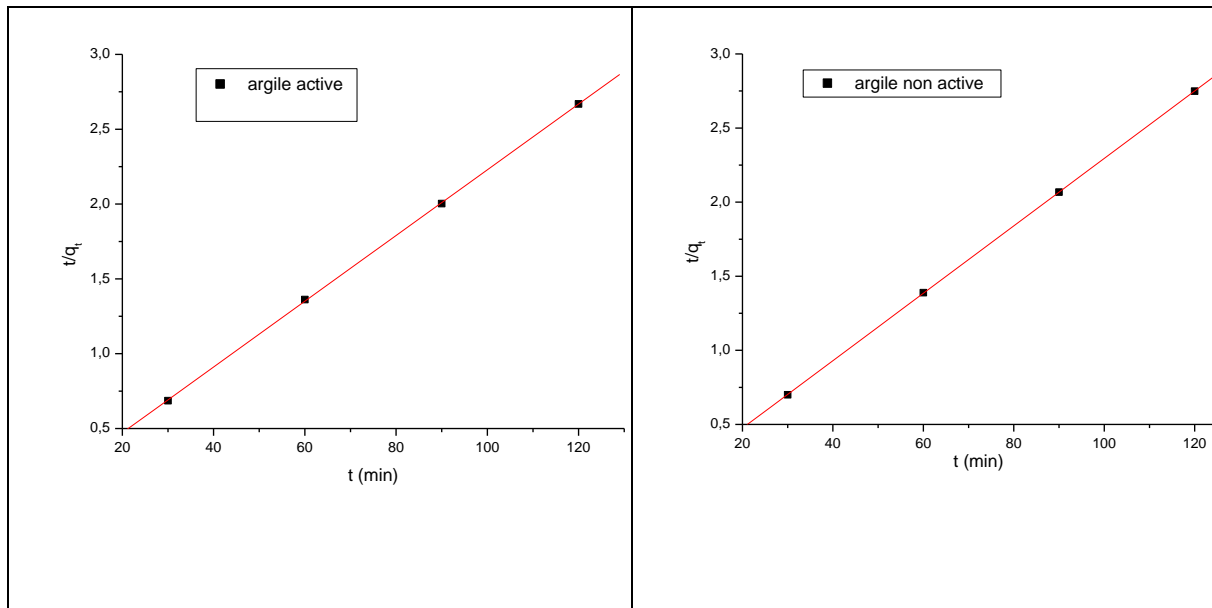


Figure 4.12 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par argile (active/ non active) cinétique pseudo-du seconde ordre modèle

Tableau 4.7 : Ajustement cinétique de l'adsorption bleu de méthylène par argile

Argile			
Équation des cinétique d'adsorption	Paramètre	Active	Non active
pseudo-du premier ordre	q_e (mg/g)	15,91353	2,29508
	K_1	0,06658	0,03087
	R	0,89907	0,97155
pseudo-du seconde ordre	q_e (mg/g)	45,51661	43,95604
	K_2	0,45895	1,26465
	R	0,99995	0,99999

Le Tableau 4.7 présente les résultats de l'ajustement cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur deux types d'argile : active et non active. Deux modèles cinétiques ont été utilisés : le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second ordre. L'analyse cinétique révèle que le modèle pseudo-second ordre décrit mieux l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux argiles, maximale plus élevée selon le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre indique des valeurs de q_e similaires pour les deux argiles [12].

La cinétique d'adsorption, quant à elle, semble plus rapide pour l'argile non active selon ce dernier modèle.

Les résultats montrent que le modèle pseudo-second ordre décrit mieux le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux types d'argile. Cela suggère que le processus d'adsorption est contrôlé par la chimisorption, c'est-à-dire la formation de liaisons chimiques entre le bleu de méthylène et la surface de l'argile.

4.6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du bleu de méthylène par l'argile active et non active tels que l'enthalpie (ΔH^0), le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) et le changement d'entropie (ΔS^0) peuvent être calculés à partir de la variation de l'adsorption maximale avec la température (T) en utilisant les relations thermodynamiques de base suivantes [13] :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{4(7)}$$

$$\ln K_d = \Delta G^0/RT \tag{4(8)}$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T \tag{4(9)}$$

$$K_d = Q_e/C_e \tag{4(10)}$$

Selon l'équation 7, la valeur moyenne du changement d'enthalpie dû à l'adsorption du phénol bleu de méthylène par l'argile active et non active sur la plage de température étudiée peut être déterminée graphiquement par le tracé linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ [14] en utilisant l'analyse des moindres carrés illustrée à la figure 13.

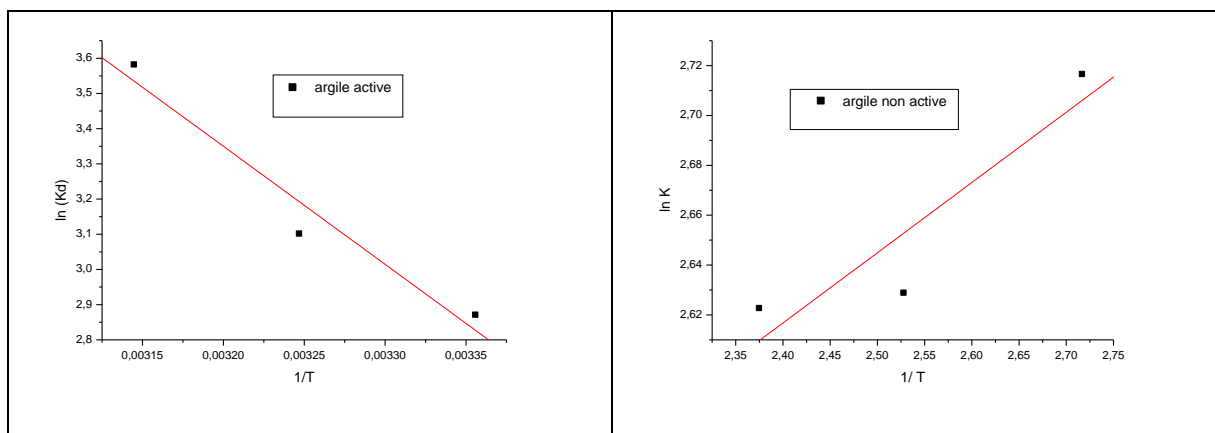


Figure 4.13 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

L'évolution moyenne de l'enthalpie peut être déterminée à partir de la pente de la droite. L'écart d'énergie libre de Gibbs et la variation de l'entropie avec la température peuvent être calculé à l'aide des équations 7, 8, 9 et 10, successivement, et les résultats sont présentés dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Les paramètres thermodynamique

	ΔH (KJ/ mol)	ΔS (KJ/ mol K)	ΔG (KJ/mol)		
			298 (K)	308 (K)	318 (K)
Argile active	-27,894	117,112	-62,793	-63,964	-65,135
Argile non active	0.0234	16,1338	-4,805	-4,966	-5,128

Cela montre que des changements structurels dans le bleu de méthylène, l'argile naturelle active et non active se développent pendant le processus d'adsorption, comme le montre la figure 4. 13. Les valeurs négatives de changement d'enthalpie (ΔH^0) pour l'adsorption sont inférieures à 30 kJ mol^{-1} pour argile active, ce qui suggère la nature physique de la sorption, c'est-à-dire la physisorption, réalisée avec les forces de van der Waals.

Références bibliographiques

- [1] H. GAILHANOU, Détermination expérimentale des propriétés thermodynamiques et étude des nanostructures de minéraux argileux, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille 3 (2005).
- [2] Gomri Fatima.(2010) « Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [3] Sahnoun Sousna.2011 « Synthèses, caractérisations et application des argiles organophiles. Université de Ferhat Abbas Sétif »
- [4] El Kassimi, A., Achour, Y., El Himri, M., Laamari, R., & El Haddad, M. Removal of two cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto local clay: experimental and theoretical study using DFT method. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021; 1-22. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1873306>
- [5] Ali. Rachini.2007 « Nanocomposites argiles – photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux. Université de Haute Alsace ».
- [6] Adel, M., Ahmed, M. A., Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption on to mesoporous Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, .2021; 16,100550. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100550>.
- [7] Ali Boukhemkhem, Alejandro H Pizarro, Carmen B Molina. *Clay Minerals* 2020; 55 (2):132141 <https://doi.org/10.1180/clm.2020.19>.
- [8] Hassina. Zaghouane. Boudiaf. (2011) « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».
- [9] Pascal Gossart .2001 « Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles, thèse doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille
- [10] Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Ozdemir, C., 2007, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 194-203.
- [11] Gao.Z.P., Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from Kiwifruit juice using adsorbent resin. *Journal of food engineering*, 2013; 116(1) ,195201. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.037>.

[12] Ould Ramoul A. Souhila ,2009 «Valorisation de la sciure de bois par modification chimique : Application à l'élimination par adsorption d'un pesticide, le DDT. », Magister En Génie de l'Environnement.

[13] Staroń, P.; Chwastowski, J.; Banach, M., 2017. Sorption and desorption studies on silver ions from aqueous solution by coconut fiber. *Journal of Cleaner Production*, v. 149, 290-301

[14] Ahmad, M.B.; Soomro, U.; Muqet, M.; Ahmed, Z., 2021. Adsorption of Indigo Carmine dye onto the surface-modified adsorbent prepared from municipal waste and simulation using deep neural network. *Journal of Hazardous Materials*, v. 408, 124433

Conclusion

Le but de ce travail est d'étudier l'adsorption par d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur une argile activée par un tensioactif afin de déterminer les points optimaux de quelques paramètres physico-chimiques.

L'étude de l'influence des paramètres physico-chimique (temps de contact, concentration initiale de colorant en solution, pH, masse d'adsorbant et température) sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile a montré que :

- La quantité du BM adsorbée par unité de masse d'argile augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de BM ;
- L'équilibre d'adsorption du colorant est atteint en moins de 100 minutes de temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- L'adsorption du colorant BM par l'argile activée est favorable en milieu basique ;
- L'argile active se distingue par une capacité d'adsorption significativement plus élevée dans des valeurs de pH élevés (milieu basique) ;
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température ;
- La capacité d'adsorption d'argile activée est toujours plus élevée que celle de l'argile brute ;
- L'adsorption étudiée est compatible avec la classification du type S.

D'une façon globale, ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante de l'argile modifiée vis-à-vis du bleu de méthylène comparant avec l'argile brute. Celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.