

Université KASDI-MERBAH Ouargla
Faculté des sciences appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies.

Filière : Industries Pétrochimiques.

Spécialité : Génie du Pétrochimique

Présenté par :

NOUI Narimane

BENHAMDE Roumaissa

Thème :

Préparation et caractérisation des argiles. Application à l'adsorption des colorants

Soutenu publiquement le :

Devant le jury composé de :

Mr. LESSOUD Redha	MCB	Président	UKM Ouargla.
Mr. GOUDJIL M ^{ed} Billal	MCB	Examineur	UKM Ouargla.
Mr.DALI Ahmed	MCB	Encadreur	UKM Ouargla.

Année universitaire : 2019/2020



Dédicaces

** Je dédie ce modeste travail **

A mes très chers parents qui m'ont encouragé durant toutes mes années d'étude et je leur souhaite une vie pleine de joie de bonheur.

A mes chères frères : Ibrahim, Zakaria, Okba, M. Al-Tahar.

A ma chère sœur : Yousra ses enfants : Kasim et Iyad, Salsabil.

À mon fiancé : Redouane.

A toute ma famille

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

NARIMANE



Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A ceux qui m'ont tout donné sans rien attendre en retour à ceux qui m'ont encouragée et soutenue durant toutes mes années d'études : mes parents tous les mots sont insuffisants pour exprimer ma gratitude, ma reconnaissance et mon amour. Que le tout puissant les garde et les protégés

A mes chères sœurs : Imane et soumia et marwa et kawther et Naïma

A mes chers frères : Belkacem et Youssef et saber et ziyad et Imad

A mes amis : Youssra et Ikram et chobaila et soulaf et safi et kanza et Omayma et Asma

A ma chère binôme Narimane et sa Famille

ROUMAÏSSA





REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie **Dieu** pour tout le courage et force qu'il a donnée pour faire ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur **Dali Ahmed**, professeur à la l'université KASDI MARBAH OURAGLA pour son encadrement, sa disponibilité, sa compétence, son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire des sciences de la terre et l'univers, c'est pourquoi je tiens à remercier son directeur, de nous avoir accueillies au sien de ce laboratoire.

Enfin, nous remercions tous les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail et qui ont fait part de leurs remarques constructives.

A toutes les personnes qui nous ont aidées de près ou de loin.



Sommaire

Liste des tableaux.....	III
Liste des figures	IV
Liste des abréviations.....	V
Introduction Générale	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1: Les argiles

I.1.1 Généralités sur les argiles	3
I.1.1.1 Introduction	3
I.1.1.2 Définition de l'argile	3
I.1.1.3 Classification des argiles	4
I.1.1.4 Application des argiles.....	6
I.1.1.5 La Bentonite.....	6
a) - Définition.....	6
b) -Structure de la bentonite.....	6
c)-Propriétés	8
I.1.2 Modification des argiles	8
I.1.2.1 Activation acide.....	8
I.1.2.2 Intercalation des argiles.....	9

Partie 2: L'adsorption

I.2.1. Introduction.....	11
I.2.2 .Définition d'adsorption.....	11
I.2.3 .Différent type d'adsorption.....	12
I.2.3.1. Adsorption physique.....	12
I.2.3.2 Adsorption chimique ou Chimisorption.....	12
I.2. 4.Description du mécanisme d'adsorption :	13
I.2.5.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	13
I.2.6. Domaine d'application de l'adsorption	14
I.2.7. Isotherme d'adsorption	14
I.2.7-1-Classes d'adsorption Gibbs.....	14
I.2.7.2. Modèles des isothermes d'adsorption.....	15
I.2.8. Cinétique d'adsorption.....	17
a- Modèle de premier ordre.....	17
b -Modèle de second ordre.....	17

Partie 3:Les colorants

I.3.1.Introduction.....	19
I.3.2. Définition des colorants.....	19

I.3.3. Classification des colorants	20
a. Classification chimique	20
b. Classification tinctoriale.....	22
I.3.4. L'utilisation des colorant.....	25
I.3.5. Méthodes de traitement des colorants.....	25
I.3.6. Toxicités des colorants.....	25

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1.Purification et caractérisation de la bentonite.....	27
II.1.1 Introduction.....	27
II.1.2.Purification de la bentonite.....	29
II.1.3 Méthodes de modification des phyllosilicates	29
II.1.3.1 Préparation de la bentonite acidifiée (B-H ⁺)	29
II.1.3.2 Argile intercalée au titane	29
a. Préparation de la solution polycations de titane	29
b- Pontage de l'argile.....	29
II.1.4 Caractérisation des matériaux argileux	30
II.1.4.1 Capacité d'échange cationique (C.E.C)	30
II.1.4.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
II.1.4.3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	31
II.2.Etude expérimentale de l'adsorption du colorant	33
II.2.1.Les colorants étudiés	33
II.2.2. Préparation de solution étalonnée.....	34
II.2.1 Préparation de solution mère.....	34
II.2.2 Méthode d'analyse (balayage).....	34
II.2.3.Étalonnage de solution.....	35
II.2.3. Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile purifiée naturelle.....	37
II.2.3.1 Les expériences d'adsorption.....	37

CHAPITRE III :RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.Caractérisation des matériaux argileux.....	35
III.1.1. Analyse chimique de la Bentonite naturelle.....	35
III.1.2. Capacité d'échange cationique.....	40
III.1.3. Mesure de la surfacespécifique et du volume poreux.....	41
III.1.4 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	42
CONCLUSION GENERALE.....	44
Bibliographiques.....	VII

Liste des tableaux

CHAPITRE I		
Partie 1		
Tableau I. 1	Application et utilisation de l'argile dans différents secteurs	5
Tableau I. 2	Application et utilisation de l'argile dans l'adsorption	6
Partie 2		
Tableau I. 3	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	12
Tableau I. 4	Divers modèles d'adsorption utilisés dans l'étude actuelle	16
Partie 3		
Tableau I. 5	Principaux groupes de chromophores et autochromes, classés par intensité croissante	20
Tableau I. 6	Les classifications chimiques des colorants	21
Tableau I. 7	Les Classification tinctoriale des colorants	24
CHAPITRE II		
Tableau II. 1	Conditions pour la préparation de la solution à piliers.	29
Tableau II. 2	la principale caractéristique physico-chimique du bleu de méthylène.	33
CHAPITRE III		
Tableau III. 1	Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids).	39
Tableau III. 2	Capacité d'échange cationique de la Montmorillonite	41
Tableau III. 3	Surface spécifique et caractéristiques de la porosité	42

Liste des figures

<i>CHAPITRE I</i>		
<i>Partie 1</i>		
Figure I.1	Structure de la bentonite	7
Figure I.2	Représentation de l'effet de l'activation par acide.	9
Figure I.3	Protocole de pontage des argiles	10
<i>Partie 2</i>		
Figure I.4	Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption	11
Figure I.5	Schéma de l'adsorption physique	12
Figure I.6	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux	13
Figure I.7	Classes d'adsorption de Gibbs	15
<i>CHAPITRE II</i>		
Figure II.1	Images de matériels utilisés pour la purification de la bentonite	28
Figure II.2	Appareil de l'infrarouge (IR-FT, AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET).	31
Figure II.3	Appareil NOVA 1000 utilisé pour les mesures BET.	33
Figure II.4	Bleu de Méthylène.	34
Figure II.5	Spectrophotomètre UV- visible SP-UV	35
Figure II.6	Solutions diluées de BM pour tracer la courbe d'étalonnage	36
Figure II.7	Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 632nm$	36
Figure II.8	Centrifugeuse Sinal TD4A	37
<i>CHAPITRE III</i>		
Figure III.1	Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote des matériaux argileux.	42
Figure III.2	Spectre Infrarouge de la Bentonite intercalée au titane.	43

Liste des abréviations

BM	Bleu De Méthylène
O	Octaédrique
T	Tétraédrique
C.E.C	Capacité d'échange cationique
UV	Ultra-violet Visible
BET	Brunauer, Emmet, Teller
Abs	Absorbance
λ	Longueur d'onde (nm)
(Ti (OCH₃)₄)	Solution d'isopropanolate de titane
(Cl₃CO(NH₃)₆]	Chlorure de cobalthexamine
C₀	La concentration initiale en colorant (mg/l)
C_e	La concentration en colorant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)
Q_m	la capacité maximale de couverture monocouche (mg / g).
B	est la constante isotherme de Langmuir (L / mg).
K_f	la constante d'adsorption de Freundlich (mg / g) (L / g)
N	indique le type d'isotherme.
q_s	la saturation isotherme théorique capacité (mg / g).
K_{ad}□²	l'isotherme Dubinin-Radushkevich constante (mol^2/kj^2).
R	constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K)
T	la température (K)
b_T	la constante isotherme de Temkin
AT	la constante de liaison à l'équilibre isotherme de Temkin (L / g),
Q_e	Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)
T	Temps de contact (min)
k₁	Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min ⁻¹)
k₂	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mol ⁻¹ .min ⁻¹).
Q_t	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes dans l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries. [1] Le colorant utilisée est Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé dans la teinture du coton, du bois, de la soie, du papier, etc. C'est l'un des colorants synthétiques qui peuvent affecter négativement la photosynthèse. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant ou des colorants similaires s'avère d'un grand intérêt. [2]

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. [3] Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide - liquide. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable, mais les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux polluées par des rejets industriels. [4]

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface ,du fait de leur réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations) , du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles .En conséquent ces minéraux sont considérés comme des puits naturels vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.[5]

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectite interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).[5]

L'objectif principal de cette étude consiste à l'élimination de colorant cationique « Bleu de Méthylène » sur une Argile naturelle et modifiée, particulièrement d'origine Algérienne.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous exposons une étude bibliographique sur notre sujet.
- Le second chapitre présente l'ensemble d'appareillage utilisé et les modes opératoires suivis lors de cette étude.
- Les principaux résultats et leurs interprétations sont présentés dans le chapitre III.
- Enfin, la conclusion générale synthétise les résultats obtenus et les perspectives.

Chapitre I:
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : les argiles

I .1.1. Généralités sur les argiles

I.1.1.1. Introduction

L'argile est une des matières premières utilisée depuis la plus haute antiquité. En effet, grâce à sa plasticité, elle permettait de fabriquer aussi bien les récipients nécessaires à la vie quotidienne que la statuette du sorcier.

Argiles, matériaux argileux, substrat argileux, roches argileux ces mots et expressions sont des synonymes et désignent un matériau naturel qui se trouve sous forme de gisements mais aussi en quantités plus au moins grandes dans les sols et les sédiments. [6]

I.1.1.2.Définitions:

L'argile est un matériau naturel composé principalement de minérales très fines cristallites (généralement inférieures à 2 μ m). Sa formation est liée aux altérations chimiques, physiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très similaire à la décomposition moyenne de la surface de la terre. Il est composé d'au moins 50% des silicates d'alumine plus ou moins hydratée, avec la présence de certains minéraux associés tels que les oxydes , les hydroxydes de fer, les carbonates, le quartz Ils sont caractérisés par une structure feuilletée.

A l'état naturel, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés formées par diverses structures sous la forme de débris rocheux, elle appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelées " les phyllosilicates ". C'est une substance chimique répandue, disponible et peu coûteuse, utilisée depuis longtemps comme adsorbant. [7]

I.1.1.3. Classification des matériaux argileux:

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique;
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches.

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) ,ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;

- Charge globale du feuillet ;
- Nature des cations interfoliaires.
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes ;

Minéraux à 7 Å: (kaolinite, Halloysite, Dombasite,)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Minéraux à 10 Å: (Pyrophyllite, illite, Montmorillonite, Saponite,...)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Minéraux à 14 Å:(Chlorites)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. [8]

I.1.1.4. Application des argiles :

Le tableau ci- dessous regroupe quelques applications des argiles.

Tableau I.1 : Application et utilisation de l'argile dans différents secteurs. [9]

Secteurs d'utilisation	Exemples d'application
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none">➤ Liant et enrobage du forage➤ Ingrédient minérale du forage
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none">➤ Clarification et purification des vins.➤ Décoloration des huiles.➤ Filtration des bières.
Industrie pharmaceutique et cosmétique	<ul style="list-style-type: none">➤ Liant des pommades.➤ Adsorbant de malteries.➤ Pharmaceutiques.
Industrie	<ul style="list-style-type: none">➤ Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none">➤ Vernis et lutte thixotropie

Industrie chimique	➤ Support des pesticides
Energie	➤ Additif d'engrais
Production végétale	➤ Amélioration du rendement de sol.
Martiaux de construction	➤ Ingrédient du ciment.
Pétro chimie	➤ Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. ➤ Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	➤ Papier pour impression et production spéciale.

En plus des applications citées dans le tableau précédent, l'argile est largement utilisée dans l'adsorption, en va résumer quelques travaux :

Tableau I.2: Application et utilisation de l'argile dans l'adsorption

Auteurs	Colorants	Argiles
BOUROUNA MUSTAPHA. 2013.	Bleu de méthylène	Argile acidifiée
BOUTAHALA MOKHTAR.2014.	Vert brillant et du bleu de méthylène	La bentonite
B. GUEZZEN .2015.	Rouge neutre	La bentonite
FADEL AMMAR.2016.	Bleu de méthylène	Argile brute
BENABADJI KAMEL ISMET.2016.	Orange Télon	Argiles/polymère
MOSTEFAI ASMA.2017.	Bleu de méthylène	Argiles brute et sodée
RAMDANI AMINA .2018.	Vert malachite	Argile pontée
BENABADJI KAMEL ISMET.2018.	Bleu de Télon	La bentonite
HADDAD LARBI.2019.	Bleu de méthylène	Argile minérale locale
ZABAT NACERA.2019.	Bleu de méthylène	Une bentonite brute et purifiée sodique

I.1.1.5. La Bentonite :

a) - Définition :

La bentonite qui fait l'objet de notre travail est une argile dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle est considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (80 %), ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale.

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Les gisements d'argiles bentoniques en Algérie sont exploités depuis plus de 50 ans dans les régions de Maghnia et Mostaganem. Après traitement chimique, les produits sont utilisés dans les boues de forage et la décoloration des huiles. Les autres utilisations, après traitement mécanique sont, entre autres, fonderie, engrais, pesticides, génie civil, céramique....

Les ressources avérées globales des gisements s'élèvent à 12,5 millions de tonnes. Les gisements évalués du district de Hammam Boughrara dans la région de Maghnia totalisent 11 millions de tonnes dont 1 million de tonnes pour le gisement de Roussel. Dans la région de Mostaganem, le gisement de M'zila en exploitation renferme 1,1 millions de tonnes. [10]

b) - Structure de la bentonite:

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



Où

M représente les actions échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$a = 5,2 \text{ \AA}$$

$$8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA}$$

$$95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

L'étude de la structure de la Bentonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman, Hendricks et Marshel.

La Bentonite est une alumino-silicate phylliteuse, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 : 1) séparés par des molécules d'eau (**voir Figure I.1**).

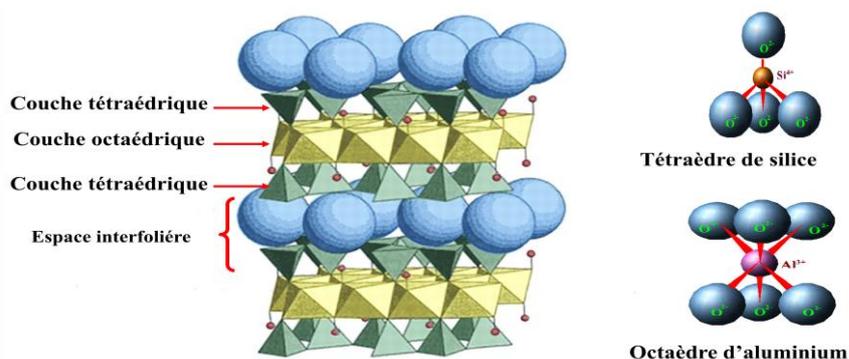


Figure I.1 : Structure de la bentonite. [10]

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygènes.

Les ions aluminiums sont situés à l'intérieur d'octaèdre dont les sommets sont quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles. [10]

c) Propriétés :

Les propriétés de la Bentonite sont directement liées à la configuration des feuillets de silicates et à leur surface de contact particulièrement importante. Les bentonites sont caractérisées par plusieurs propriétés dont la composition minéralogique, la granulométrie, la teneur en eau, la capacité d'hydratation, le gonflement libre et sous pression, la capacité d'absorption d'eau et la perméabilité à l'eau.[11]

✓ Capacité d'échange cationique (CEC):

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Marshall en 1935 a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des actions échangeables, le phénomène devient possible.

La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe.

Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures. [11]

✓ **Propriétés de gonflement**

La principale propriété de la bentonite est son gonflement au contact de l'eau tout en formant une masse visqueuse.

Du point de vue commercial, une argile est reconnue et classée vraiment comme une bentonite, lorsque celle-ci, au contact d'eau, se gonfle cinq fois plus que l'équivalent de son volume initial. Le phénomène de gonflement est dû, essentiellement, à son absorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue en écartant entre les feuillets les uns des autres.

L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se manifeste par la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables. Ce gonflement développé par une bentonite au contact de l'eau est un fait réversible ; c'est-à-dire, qu'après le séchage d'une bentonite gonflée, celle-ci pourra être, ensuite, regonflée, à des températures modérées, à condition que l'eau adsorbée soit pure et ne contenant pas d'impuretés. [10]

✓ **Etat colloïdal**

L'état colloïdal de la bentonite se caractérise par une stabilité dû, essentiellement, à la taille de ses particules (2 environ μm) et aussi à sa charge négative. Effectivement, les particules de la bentonite sont pourvues de charges négatives importantes. De ce fait, en flottant dans l'eau, elles se repoussent les unes des autres et restent en mouvement régulier, appelé mouvement Brownien. Ainsi, elles s'entourent d'un certain nombre de charges opposées et se disposent dans l'espace, de manière constante, en formant une double couche de matière pour maintenir l'électro-neutralité du système. [10]

I.1.2.Modification des argiles :

I.1.2.1.Activation acide :

L'argile minérale activée par un acide est préparée par lavage ou traitement de l'argile avec des acides minéraux tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide chlorhydrique (HCl) Les variables de la réaction qui contrôlent les produits minéraux argileux activés finaux sont la température, le temps de réaction, le rapport quantité d'acide/masse d'argile et la concentration de l'acide.

Au cours de l'activation, l'acide échange ses protons (H^+) avec des cations interchangeables

(Na^+ , Ca^{2+}) et dissout partiellement la structure cristalline de l'argile en lixiviant certains cations tels que Mg^{+2} , Al^{+3} et ou Fe^{+2} de la feuille octaédrique.

L'activation acide des argiles a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, permet en général

*L'augmentation de l'acidité de surface (le nombre de sites acides).

*L'augmentation de la surface spécifique, de la porosité (volume des pores) et le pouvoir adsorbant par rapport au minéral argileux de départ. [7]

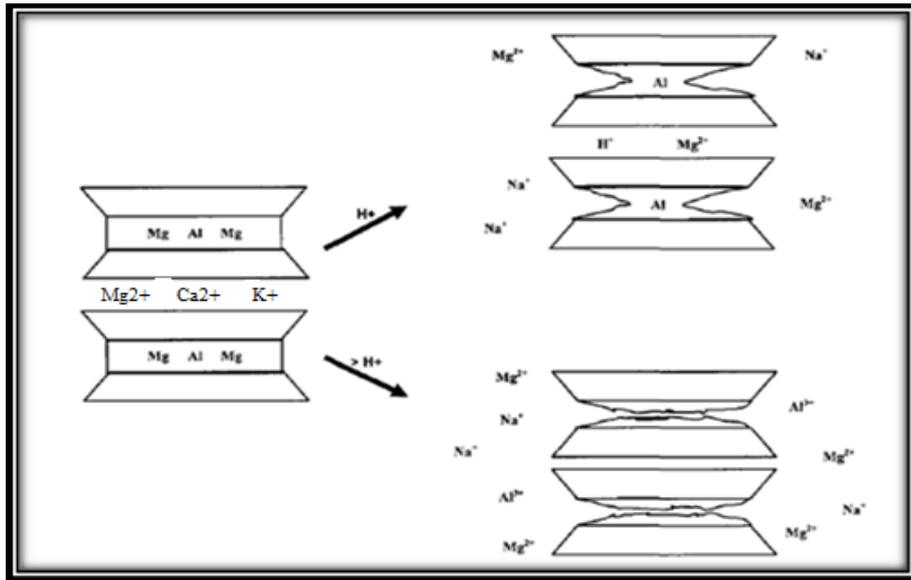


Figure I.2 : Représentation de l'effet de l'activation par acide. [7]

I.1.2.2. Intercalation des argiles :

Le pontage des argiles consiste à intercaler, entre les feuillets de ces dernières, des gros polycopions métalliques simples ou mixtes, au moyen d'un échange cationique des ions compensateurs aux fins d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un espacement interfoliaire important, thermiquement stable et dotés de propriétés acido- basique et redox particulières subordonnées au type et aux conditions de l'opération de pontage.

Au cours de ces vingt dernières années, cette nouvelle catégorie de tamis moléculaires bidimensionnels a attiré l'intérêt des chercheurs et a été une cause fondamentale de plusieurs publications et brevets. Elle se retrouve, largement, appliquée dans la séparation, l'adsorption et comme adsorbant.

De nos jours, il est tout à fait clair que la nature du sel précurseur est capitale dans les opérations de pontage et que les intercalaires sont, généralement, obtenus par hydrolyse d'un sel métallique grâce à une base forte ou un acide fort, suivant la méthode de synthèse du métal choisi, de sa nature et sa concentration. Les polycopions intercalés, après calcination, se

transforment en colonnes en forme de grappes d'oxydes métalliques résistants et rigides et permettent, à ces solides, une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une acidité importante. Possédant une porosité bien définie qui peut causer une sélectivité de forme. Le protocole général de montage est décrit dans la figure I.3ci après. [10]

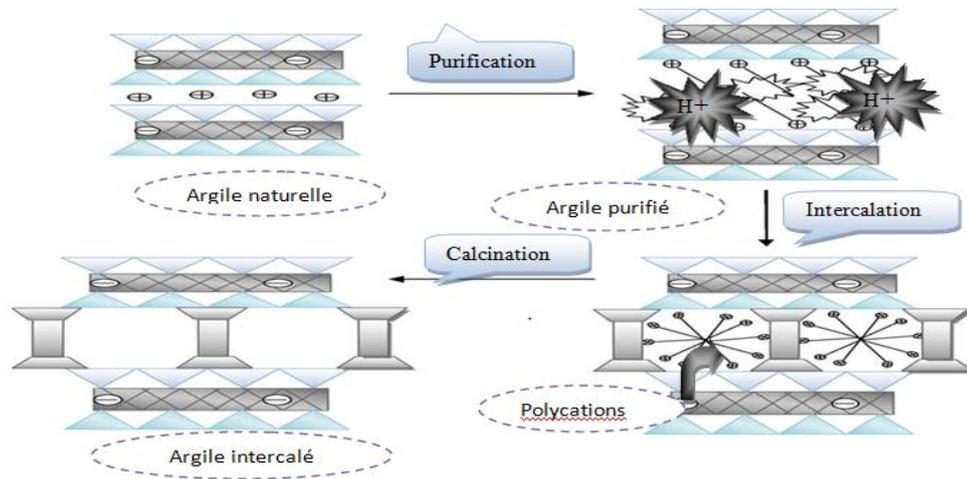


Figure I.3 : Protocole de pontage des argiles.[10]

Partie 2 : L'adsorption

I.2.1. Introduction :

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans cette partie nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. [12]

I.2.2 .Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène interracial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène s'appelle «l'adsorption».

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau. [13]



Figure I.4 : Schéma représentatif du phénomène de l'adsorption. [3]

I.2.3. Les différents types d'adsorption :

I.2.3.1. Adsorption physique :

Est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.[8]

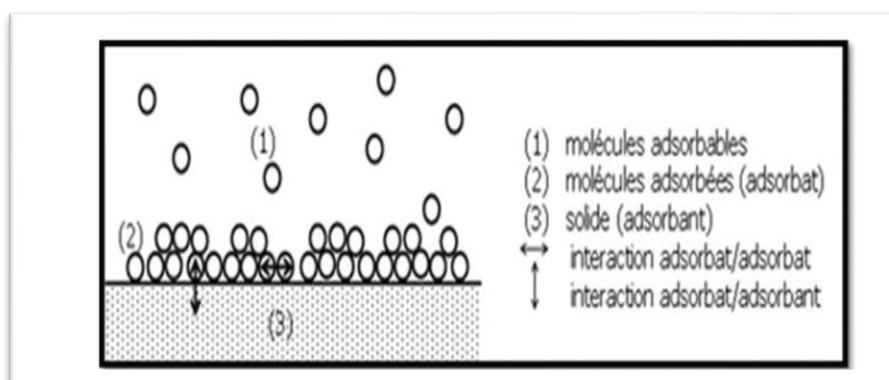


Figure I. 5 : Schéma de l'adsorption physique [14]

I.2.3.2. Adsorption Chimique :

Est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.[8]

Tableau I.3 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [8]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaison	Physique Van Der Waals	Chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mole environ	10 Kcal/mole environ
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouche

I.2.4. Description du mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La Figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

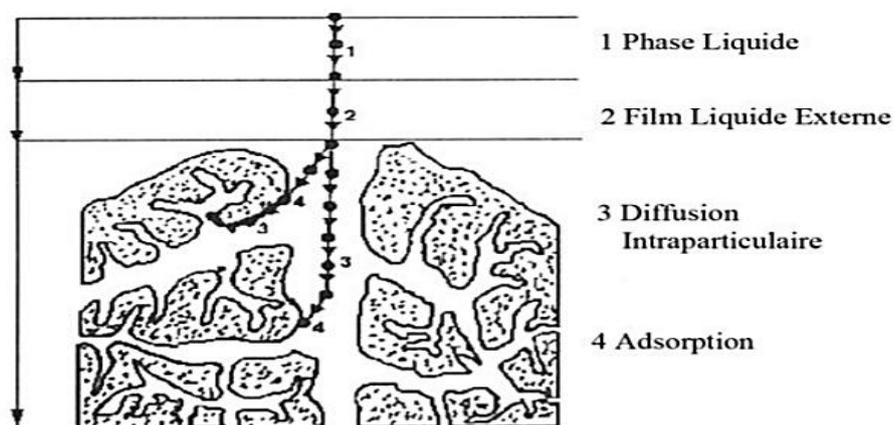


Figure I.6 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux.[15]

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

- (1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- (2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- (3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- (4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [15]

I.2.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:

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

1. Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
2. Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire.
3. Les conditions opératoires : La concentration en adsorbat ; La quantité d'adsorbant ; Le

temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ; Le pH du milieu ; La vitesse d'agitation ; La température de la solution. [16]

I.2.6. Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- ❖ Traitement des gaz ou « Séparation et purification des gaz » : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.
- ❖ Décoloration et traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles...etc.).
- ❖ Traitement des huiles « Séparation liquides » : le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers (raffinage des produits pétroliers) et des solutions aqueuses de sucre (la catalyse).
- ❖ La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse). [17]

I.2.7. Isothermes d'adsorption :

I.2.7.1. Classes d'adsorption Gibbs

La version moderne du schéma de classification IUPAC comporte six types d'isothermes pour les équilibres gaz-solide ou liquide-solide comme le montre la figurée I.4 quantité adsorbée (Q_e) versus concentration d'équilibre (C_e).

La quantité adsorbée (Q_e) est calculée par la formule ci-dessous :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (I.1)$$

où,

C_0 : (mg / ml) et C_e : (mg / ml) sont des concentrations de pesticides en phase liquide initialement et à l'équilibre, respectivement.

V : est le volume de la solution pesticide (mL)

m : est la masse d'adsorbant (g)

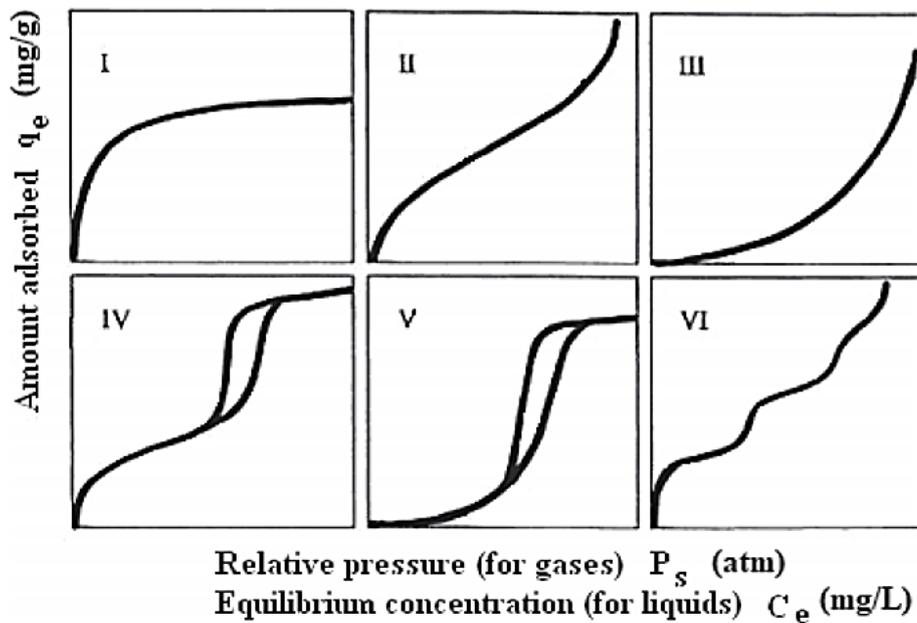


Figure I.7: Classes d'adsorption de Gibbs [18]

- L'isotherme de type I approche une valeur limite et est appelé adsorption de type L. L est utilisé pour décrire l'adsorption sur des adsorbants microporeux.
- Type II (type S) et III décrivent l'adsorption sur des adsorbants macroporeux à forte et faible Interactions adsorbat-adsorbant, respectivement.
- Les types IV et V représentent monocouche et adsorption multicouche plus condensation capillaire.
- Le type VI illustre quelles isothermes d'adsorption peuvent avoir une ou plusieurs étapes. [18]

I.2.7.2. Modèles d'isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules d'adsorption se répartissent entre la phase liquide et la phase solide lorsque le processus d'adsorption atteint un état d'équilibre. L'analyse de l'adsorption à l'équilibre les données, en les adaptant à différents modèles isothermes, est une étape importante pour trouver le modèle approprié qui peut être utilisé à des fins de conception. [19] Les modèles sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4 : Divers modèles d'adsorption utilisés dans l'étude actuelle. [20]

Modèle	Équation	Paramètres
Langmuir adsorption Isotherme	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$	<p>q_e est la quantité d'adsorbant adsorbé dans le adsorbant à l'équilibre (mg / g).</p> <p>Q_m est la capacité maximale de couverture monocouche (mg / g).</p> <p>b est la constante isotherme de Langmuir (L / mg).</p> <p>C_e est la concentration d'équilibre (mg / L).</p>
Freundlich adsorption isotherme	$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e$	<p>K_f est la constante d'adsorption de Freundlich (mg / g) (L / g)</p> <p>n La valeur de n indique le type d'isotherme.</p> <p>Lorsque $\frac{1}{n}$ est supérieur à zéro (0), l'adsorption est favorable, lorsque $\frac{1}{n} = 1$, l'adsorption est irréversible, et $\frac{1}{n} < 1$ lorsque l'adsorption est défavorable.</p>
Dubinin– Radushkevich adsorption isotherme	$\ln q_e = \ln q_s - k_{ad} \epsilon^2$	<p>q_s est la saturation isotherme théorique capacité (mg / g).</p> <p>$K_{ad} \epsilon^2$ Est l'isotherme Dubinin-Radushkevich constante (mol^2/kj^2).</p>
Temkin Adsorption Isotherme	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e$	<p>R constante des gaz parfaits (8,314 J/mol. K).</p> <p>Est T la température (K), b_T est la constante isotherme de Temkin , A_T est la constante de liaison à l'équilibre isotherme de Temkin (L / g), et C_e est la concentration d'équilibre (mg / l).</p>

A partir de l'isotherme de Langmuir, la favorabilité de l'adsorption sur les adsorbants a été testée comme indiqué dans l'équation, $R_L = \frac{1}{1+b(c_0)}$ décrit la faisabilité du processus d'adsorption. Si : $R_L = 1$, le processus d'adsorption serait défavorable ; $R_L = 0$ le processus d'adsorption sera irréversible, tandis que $0 < R_L < 1$ indique que le processus d'adsorption est énergétiquement favorable.

I.2.8. Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo seconde ont été appliqués qui sont donnés dans les équations suivantes : [21]

a -Modèle pseudo-premier ordre:

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduit à partir du modèle établi par Lagergreen. La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

(I.2)

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant (mg/g)

t : Temps de contact (min)

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

L'intégration de l'équation (Eq2) donne : [22]

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303}t$$

(I.3)

b-Modèle pseudo-second ordre:

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (Eq4) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

(I.4)

L'intégration de l'équation (Eq4) donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (I.5)$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t. [22]

Partie 3: Les colorantes

I.3.1.Introduction

Depuis longtemps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour l'ornement de sa demeure. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIXème siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers. [23]

I.3.2. Définition des colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 nm - 750 nm). Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique donc les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. De manière générale, les colorants sont constitués d'un assemblage de groupes chromophores, autochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) selon. Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des autochromes. Les chromophores sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible. Ainsi, la couleur du colorant est due à la présence des chromophores. Les autochromes sont des groupements saturés responsables de la solubilité du colorant dans l'eau. La molécule colorante est le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. Le tableau ci-dessous montre les différents groupes chromophores et autochromes. [24]

Tableau I.5: Principaux groupes de chromophores et autochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes autochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N = O)	Methylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (= C = O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH = CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (> C=S)	Donneurs d'électrons

I.3.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières :

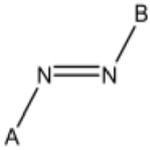
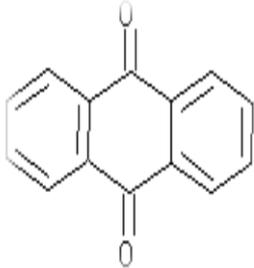
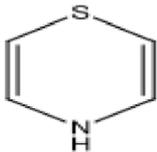
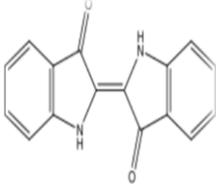
- La couleur,
- L'utilisation prévue,
- Le non commercial,
- La constitution chimique,
- La base de l'application. [25]

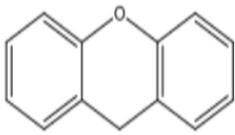
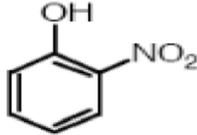
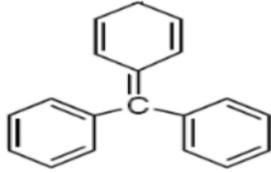
Généralement il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...). [26]

I.3.3.1 Classification Chimique :

La classification chimique est faite selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :(tableau I.2) [27]

Tableau I.6 : Les classifications chimiques des colorants

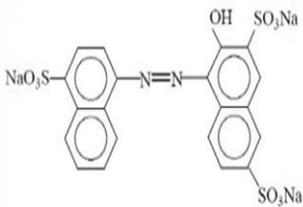
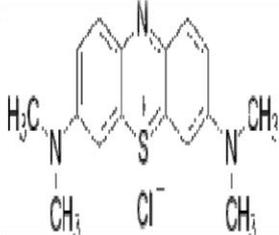
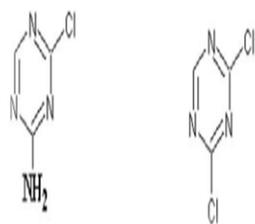
Colorants	Utilisations	Structure
<p>Azoïques : Les Colorants « azoïque » sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N-N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).</p> <p>Le groupement chromophore (N-N-) été découvert par Peter Griess en 1858.</p>	<p>Teinture des fibres</p> <p>Cellulosiques</p>	
<p>Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10 anthraquinone.</p> <p>L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂.</p>	<p>Teinture de textile.</p>	
<p>Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.</p>	<p>-Textile</p> <p>-médecine,</p> <p>-pharmacie,</p> <p>-peinture</p>	
<p>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.</p>	<p>Appliqués sur la fibre (Nylon,soie,laine et le coton)par un procédé de cuve.</p>	

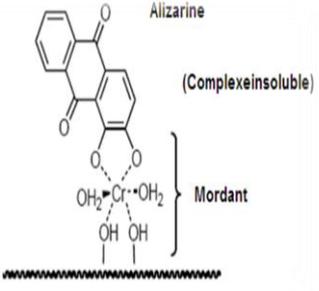
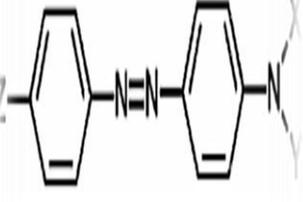
<p>Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.</p>	<p>-Teinture de textile -alimentation -cosmétique -impression</p>	
<p>Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central un atome métallique 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.).</p>	<p>-pigments</p>	
<p>Nitrés et nitrosés : Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<p>-Coloration de papier</p>	
<p>Triphénylméthanes : sont 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.</p>	<p>-Colorants textile, -Indicateur de PH</p>	

I.3.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [28]. La classification tinctoriale des colorants est résumée dans le Tableau I.3 suivant :

Tableau I.7: classification tinctoriale des colorants [29]

Colorant	Systèmes	Application	Exemple
Acides	Azoïques	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	
Basiques (cationiques)	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	Fibres : acryliques, polyamide	
Directs	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	
Réactifs	Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	-coton -la laine -les polyamides	

<p>Mordant</p>	<p>Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation</p>	<p>- laine - soie</p>	
<p>Disperse</p>	<p>- Azoïques 50% -Anthraquinoniques (25%), méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible</p>	<p>Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique</p>	
<p>Au soufre</p>	<p>Sa structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	<p>Coton et viscose les polyamides et polyesters rarement la soie</p>	
<p>Métallifères</p>	<p>Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)</p>	<p>- fibres polyamides</p>	

I. 3.4 Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Pigments (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc., ...) ;
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [30]

I.3.5 Méthodes de traitement des colorants :

Les rejets organiques obtenus au cours des différentes étapes de teinture sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Les différentes méthodes de traitement peuvent être classées en méthodes physiques, chimiques et biologiques :

➤ Physique

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

➤ Chimique

- Dégradation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂).
- Réduction (Na₂S₂O₄).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

➤ Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.[31]

I.3.6 Toxicité des colorants :

Les rejets des colorants dans l'environnement provoquent des perturbations qui ont des effets directs et indirects :

➤ Effet indirect

Accélération de génotoxicité et de mécrotoxicité

Eutrophisation

Perturbation de vie aquatique

Perturbation de système immunitaire des êtres humains

➤ Effet direct

Epuisement de la CDO

Pollution des eaux

Problèmes esthétiques

Interférence de transmission de lumière : endommagement de la faune et la flore. [32]

Chapitre II:
MATERIELS ET METHODES

II-1.Purification et caractérisation de la bentonite

II.1.1 Introduction

Cette étude sera consacrée à la préparation des matériaux argileux à partir d'une Bentonite en modifiant sa structure par, activation acide et intercalation d'un polycations hydroxy-titane et afin d'espacer le plus possible les feuillets de cette argile, augmenter sa surface spécifique et de créer une structure microporeuse, puis à la description des différentes techniques de caractérisation et en dernier lieu tester les matériaux préparés dans l'adsorption de bleu de méthylène. Cette dernière a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années avec l'utilisation d'une variété d'adsorbant.

II.1.2. Purification et séparation de la bentonite :

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux). Notre échantillon a été prélevé au niveau du Gisements de Hammam Boughrara, carrière de Roussel. Il a subi des traitements de purification visant l'élimination des minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, ...) et d'extraire ainsi les fractions fines (taille des particules inférieure à 2 μm) riches en minéraux argileux. La procédure de purification, mise au point dans le cadre de cette étude, a mis en jeu la suite des opérations suivantes :

L'argile a été d'abord broyée à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de sa composition chimique.

Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 50 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes ; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification.

Ensuite, la suspension aqueuse d'argile de concentration massique 10 % poids a été transvasée dans une éprouvette graduée de 1 L. Le prélèvement de la fraction fine argileuse (taille des particules < 2 μm) a été achevé par sédimentation dont le principe est basé sur la loi simplifiée de Stokes :

$$t = 190 x / d^2 \quad \text{(II.1)}$$

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

Où :

t : temps de sédimentation (en min)

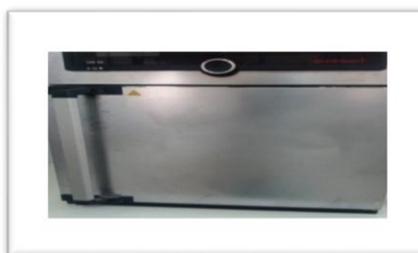
d : diamètre des particules (en μm)

x : profondeur de descente des particules de diamètre d (en cm)

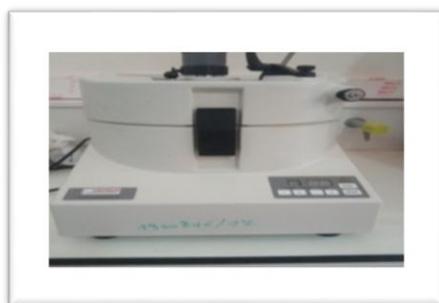
Nous avons procédé, Pratiquement, au prélèvement de la fraction de particules d'argiles de diamètre $d < 2 \mu\text{m}$ en siphonnant par aspiration, à l'aide d'un tuyau maintenu verticalement et immobile afin d'éviter des turbulences susceptibles de provoquer le prélèvement des particules supérieures à $2 \mu\text{m}$, un volume de la suspension à une profondeur de 10 cm après l'avoir laissée au repos pendant 20 h. Le culot de la fraction fine de l'argile est enfin récupéré à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation à 4000 tours/mn pendant 30 mn. Il est ensuite séché à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.



1-broyeur



2- étuve de séchage



3- centrifugeuse



4- tamis



5-Sédimentation



6-Argile purifiée

Figure II-1 : Images de matériels utilisés pour la purification de la bentonite

II.1.3. Méthodes de modification des phyllosilicates :

II.1.3.1 Préparation de la bentonite acidifiée (B-H⁺)

Avant d'aborder cette partie d'activation, il nous a semblé utile de présenter un aperçu sur le phénomène d'activation acide et de son effet sur les propriétés inter faciales et inter cristallines. Une amélioration de la capacité d'échange des montmorillonites acidifiées est due essentiellement à l'impureté, ces dernières sont remplacées par les ions H⁺ qui interviennent dans la capacité d'échange cationique. La surface spécifique augmente, lors de l'attaque acide.

Le protocole de préparation de l'argile acidifié est le suivant :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, une quantité d'acide chlorhydrique HCl (1M) et d'eau sont chauffés à 80 °C pendant 4h, à cette température l'argile brute est ajoutée et laissée pendant 24 h sous agitation. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (élimination des Cl⁻), puis séchage dans l'étuve, l'argile acidifiée est calcinée à 250 °C pendant 2 h. [10]

II.1.3.2 Argile intercalée au titane :

a. Préparation de la solution polycations de titane :

Pour la préparation de cette solution, nous utilisons le même procédé décrit dans la bibliographie, qui consiste à titrer une solution d'isopropanolate de titane (Ti (OCH₃)₄) par une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 1M) à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte) avec un rapport [H⁺] / [Ti] = 4. [33]

Lors du titrage l'homogénéisation de la solution est réalisée par une agitation rapide.

Tableau II.1 : Conditions pour la préparation de la solution à pilier.

Rapport molaire	H ⁺ /Ti = 4
Temps de vieillissement	1h
Température	Ambiante

b- Pontage de l'argile

Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxyde métallique est réalisé selon une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi par un traitement thermique.

Des suspensions de montmorillonite (B-H⁺), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte à l'aide d'une burette, par la solution pontante d'hydroxy-l titane sous agitation rapide et permanente.

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

A la fin du titrage, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant 24 h à température ambiante dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorure, les complexes sont séchés dans une étuve à 80°C pendant 24h, puis calcinés à 500°C pendant 4 h (5°C/min).

[33]

II.1.4. Caractérisation des matériaux argileux :

II.1.4.1 Capacité d'échange cationique (C.E.C) :

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeable par d'autres ; plus ils sont chargés, plus l'échange d'ions sera total dès le premier contact. Cette propriété est quantifiée par la C.E.C, caractéristique de chaque type d'argile, elle s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeables rapporté à 100g d'argile. L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobalt ihexamine ($\text{Cl}_3\text{CO}(\text{NH}_3)_6$), un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV-Visible, à une longueur d'onde de 472nm ; en se référant à une solution étalon de 0,05N. [33]

✓ Mode opératoire :

La solution étalon de chlorure de cobalt ihexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence $A = 472_e$.

2 g d'argile séchée est ajouté à 40 ml de chlorure de cobalt ihexamine (0,05 N).

Après 1 h d'agitation, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance $A = 472_{af}$.

La Capacité d'échange cationique *C.E.C* est calculée comme suite :

$$\text{CEC}_{A472} = [(A_{472e} - A_{472af}) / A_{472e}] * 50 * V/m * 100$$

(II.2)

Où :

A_{472e} et A_{472af} correspondent respectivement aux absorbances de la solution 0,05 N (=50 meq L^{-1}) de cobalt ihexamine et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobalt ihexamine ajouté à l'argile (0,04 L),

M : masse d'argile utilisée (2g).

II.1.4.2 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

✓ Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations, d'élongation ou de déformation).

✓ Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé (Figure. II.7) est un spectromètre infrarouge de Fourier (IR-FT, AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET). (LCSCO, Tlemcen).



Figure II.2 : Appareil de l'infrarouge (IR-FT, AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET)

II.1.4.3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

➤ Principe:

Le modèle BET (Brunauer, Emmet, Teller), consiste à déterminer le volume adsorbé d'une monocouche (V_m) sur le solide microporeux afin d'étudier les molécules gazeuses. Cette méthode est utilisée pour déterminer la surface spécifique (S_{BET}) consiste à étudier les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à son point d'ébullition (**77,4 K**):

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

On utilise en pratique la relation dans le domaine de formation de la monocouche
($0,05 < P/P_s < 0,35$)

$$\frac{\frac{p}{P_s}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s} \quad (\text{II.3})$$

Où:

V_A : volume d'azote adsorbé (en cm^3/g STP)

V_m : volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en cm^3 STP)

P : pression

P_s : pression saturante du gaz à température d'adsorption

C : constante numérique

La surface BET est alors à calculée à l'aide de la formule :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = (N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20}) / (m \cdot V_M) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- N : nombre d'Avogadro
- A : aire occupée par une molécule d'adsorbat ($0,162A^2$ pour N_2)
- V_m : volume molaire ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)
- m : masse de solide analysée
- **Conditions d'analyse :**

Les échantillons que nous avons analysés ont subi un dégazage sous vide à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2h et 30 min.



Figure II.3: L'appareil NOVA 1000 utilisé pour les mesures BET.

II.2-Etude expérimentale de l'adsorption du colorant :

II.2.1-Les colorants étudiés :

Le colorant considéré dans cette étude est le bleu de méthylène (BM) (colorant cationique) figure II-5 de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phénazathionium, le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau II-2 : la principale caractéristique physico-chimique du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène Chlorure de tétraméthylthionine
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Structure	
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ CLS
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	40

Point de fusion (°C)	180
Pureté(%)	≥85
Ph	5,9
PKa	3,8
λ_{max} (nm)	664

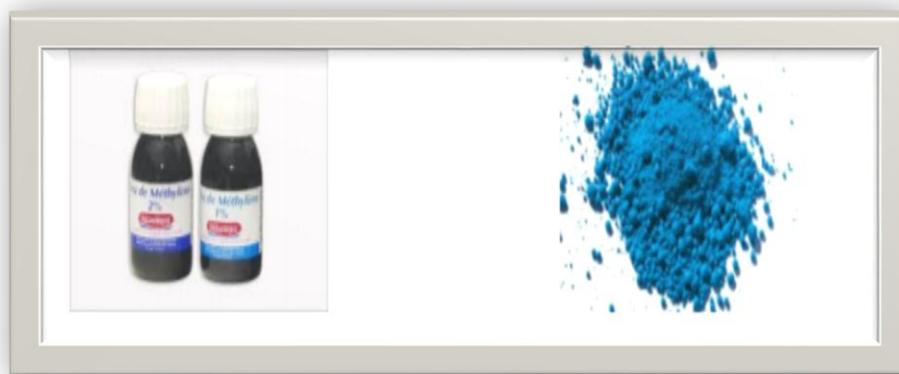


Figure II.4 : Bleu de Méthylène.

➤ **Le choix de colorant du bleu méthylène répond aux critères suivants :**

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau ;
- ✓ Tension de vapeur faible ;
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV- visible ;
- ✓ Colorant cationique

II.2.2-Préparation de solution étalonnée :

II.2.2.1.Préparation de solution mère

Toutes les solutions sont préparées à partir d'une solution mère de BM de 500 mg/L et les concentrations à étudier sont préparées par la loi de dilution connue $C_1V_1 = C_2V_2$.

II. 2.2.2.Méthode d'analyse (balayage)

La détermination de la concentration du colorant est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0 / I) = \xi.L.C$$

(II.5)

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

Avec :

A : Absorbance

ξ : **V_m** : volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en cm^3 STP)

P : pression

P_s : pression saturante du gaz à température d'adsorption

C = constante numérique

Coefficient d'extinction spécifique du soluté ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

L : Epaisseur de la cellule optique (cm)

C : La concentration du soluté (mol/l)

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été obtenue par balayage des entre 400 et 800nm ; Elle est obtenue à 632nm.



Figure II-5 : Spectrophotomètre *UV*- visible SP-UV DR 2800

II.2.2.3.Étalonnage de solution

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [1 à 20 mg/l] à partir d'une solution mère de colorant à 500mg /l.



Figure II-6: Solutions diluées de BM pour tracer la courbe d'étalonnage

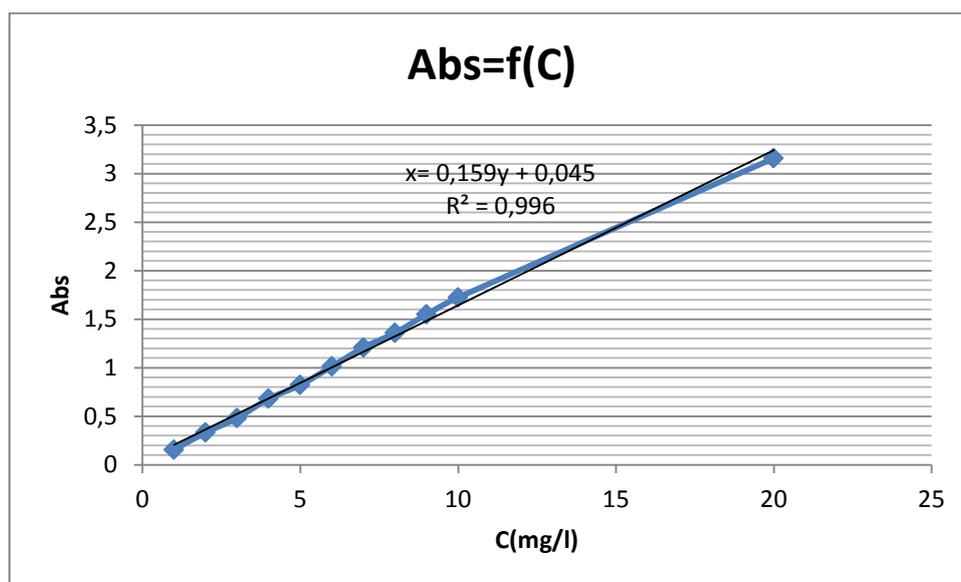


Figure II-7 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 632nm$

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du Bleu de méthylène est : $A = 0,159 \times C + 0,045$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,996$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée (C_{eq} en mg/l).

II.3.Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile purifiée naturelle

II.3.1 Les expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption sont effectuées en batch à différentes valeurs initiales de la concentration en colorant, le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, la masse de l'argile naturelle utilisé, la température et le pH.

Les expériences de l'adsorption sont exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans volume de 100 ml de solution pure du colorant bleu méthylène à concentration voulue. La solution colorée est séparée de l'adsorbant par centrifugation à 3000 rpm pendant 5 min.



Figure II-8: Centrifugeuse Sinal TD4A

L'absorbance de la solution du surnageant est mesurée en utilisant un spectromètre (UV visible) à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{max} = 632 \text{ nm}$). La concentration en colorant résiduel dans le mélange de réaction est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage dont l'équation est donnée par :

$$C_e = (A_{632} - 0.045) / 0.159 \quad (\text{II.6})$$

Où : A_{632} est l'absorbance de l'échantillon à la longueur d'onde 632 nm.

Chapitre II : Matériels Et Méthodes

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * v/m \quad (\text{II.7})$$

Où :

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l) ;

C_e : La concentration en colorant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l) ;

V : Le volume de la solution (ml) ;

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant MB, noté R et exprimé en Pourcentage (%), il est défini par :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (\text{II.8})$$

où :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l) ;

C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

Chapitre III:
RESULTATS ET DISCUSSION

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie de ce chapitre, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques pour les matériaux préparés.

L'application de ces matériaux dans l'adsorption de bleu de méthylène, nous n'avons pas pu le faire en raison de la situation résultant de la pandémie actuelle (COV-19).

III.1- Caractérisation des matériaux argileux

III.1.1. Analyse chimique de la Bentonite naturelle :

Le Tableau III-1 montre les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de Bentonite de Hammam Bougrara (carrière Roussel) à l'état naturel qui a été caractérisé dans des travaux ultérieurs. [10]

Tableau III. 1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids).[10]

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mg O	Ca O	Na ₂ O	K ₂ O	Mn O	TiO ₂	H ₂ O et autres	Total
Roussel (%) en masse	61,0	16,1 0	2,80	3,53	3,1 5	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	100,01
Eléments en trace		Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄			
Roussel (ppm)		210	160	20	35	70	270	810			

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), a par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60 %). Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

(substitution maximale de Si^{4+} par Al^{3+}) et 4,8 (substitution maximale d' Al^{3+} par Mg^{2+}). Ce rapport est de 6,4 pour notre argile naturelle. Elle contient environ 80 % de montmorillonite. Les valeurs élevées de silice suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature, le fer se trouve sous forme d'hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes (Fe_2O_3) tels que l'hématite et la maghémite. Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la bentonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO_3 , et de dolomite, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$.

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse.

III.1.2. Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique, (C.E.C) exprimée en mEq/100 grammes d'argile, est un paramètre caractéristique des argiles. Il permet d'estimer la faculté que possède un échantillon d'argile donné à fixer des espèces cationiques. Comme l'intercalation est le résultat de l'échange cationique entre les cations interfoliaires compensateurs de charge et le polycation métallique, précurseur des piliers, il est évident que pour des raisons d'encombrement et de taille, tous les sites échangeables ne peuvent être occupés par les piliers. La mesure du nombre de sites non échangés par les espèces polycationiques peut être une indication sur l'étendu de l'intercalation. Le déplacement des cations échangeables est réalisé ici par le chlorure de l'hexaamminecobalt(III) [$\text{Cl}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_6$].

Le Tableau III-2 résume les résultats de la C.E.C. de l'argile purifiée et de la bentonite activée par traitement acide (**H-Mont**) et celle intercalée au titane (**Ti-PILC (10 mmol)**).

La relation donnant la capacité d'échange cationique est : **[10]**

$$\text{CEC}_{\text{A472}} = [(\text{A472}_e - \text{A472}_{\text{af}}) / \text{A472}_e] * 50 * V / m * 100$$

Tableau III.2 : Capacité d'échange cationique de la Montmorillonite

Echantillon	C.E.C (meq/100g d'argile)
Bentonite purifiée	89
H-Mont	34
Ti-PILC (10 mmol)	13

Les résultats des C.E.C. résumés sur le Tableau III-2 montrent une diminution dans la C.E.C. de l'argile après traitement acide, cela est dû à la nature électrostatique forte des protons H^+ échangés lors de l'élimination des ions de fers, d'aluminiums et de magnésiums du feuillet octaédrique qui restent fortement liés à la surface négative des feuillets, empêchant ainsi leurs remplacements par l'agent de dosage [10]. Cette diminution a été poursuivie après l'intercalation de titane, ceci peut être expliqué par la bonne insertion des espèces de titane entre les feuillets de la bentonite sous forme de polycations qui rend leurs échanges et leurs remplacements difficiles.

III.1.3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

La Figure III.1 représente les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des matériaux argileux (l'argile activée par acide et intercalée).

Les matériaux préparés ont montré une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), qui est typique à des matériaux microporeux, y compris des mésopores. [33]

L'aire de surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir de l'isotherme en appliquant l'équation de BET (Brunauer, Emmett et Teller) dans l'intervalle de pression relative $0,4 < P/P_0 < 0,99$. De même, le volume des pores (V_p) ainsi que la taille moyenne des pores (R_p) à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 selon les méthodes de BJH (Barrett-Joyner- Halenda).

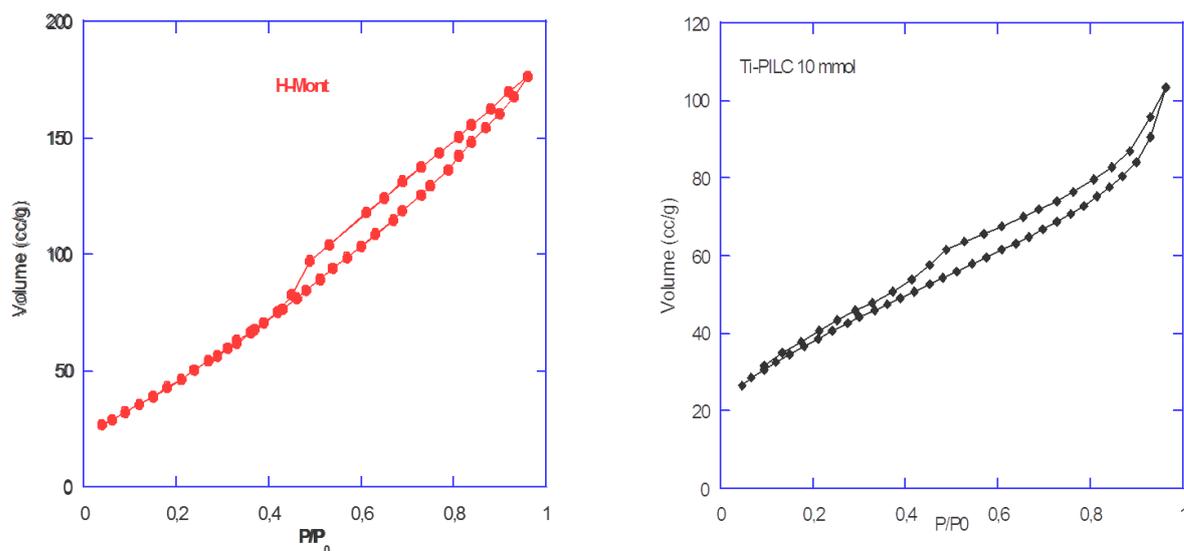


Figure III.1 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote des matériaux argileux.

Le Tableau III.3 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau III.3: Surface spécifique et caractéristiques de la porosité [33]

Matériau	Surface spécifique ($M^2 \cdot g^{-1}$)	Volume poreux ($Cm^3 \cdot g^{-1}$)	Taille moyenne des Pores (Å)
H-mont	195	0,27	19
Ti-PILC (10 mmol)	278	0,30	15

Nous remarquons une augmentation importante de la surface spécifique de la Bentonite après l'intercalation du titane où elle est passée de 195 à 281 m^2/g . Selon certains auteurs, cette augmentation de la surface est engendrée par l'insertion des espèces polycondensées de Ti dans les espaces interlamellaires lors du pontage de la bentonite. [10]

Par contre le volume poreux reste presque constant de l'ordre de 0,30 $cm^3 \cdot g^{-1}$.

Les tailles moyennes des pores pour l'argile activée par acide H-mont et l'argile intercalée Ti-PILC au titane sont dans la région microporeuse.

III.1.4. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La Figure III.2 représente les spectres IRTF de l'argile activée par acide et intercalée enregistrés pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

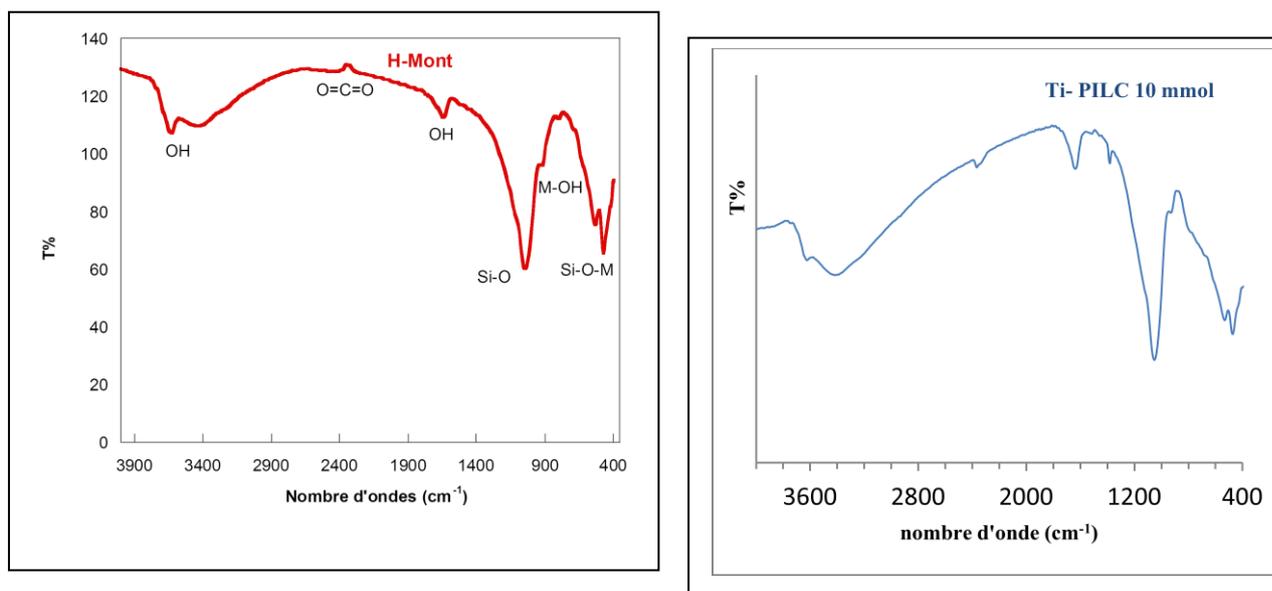


Figure III.2 : Spectre Infrarouge de la Bentonite activée par acide et de la Bentonite intercalée au titane.

La spectroscopie IR ne révèle pas de différences significatives entre les échantillons comme le montre la figure III.2. Dans les deux cas, on observe, dans le domaine 2500 – 4000 cm^{-1} , une bande à 3630 cm^{-1} est attribuée à la fois aux groupes hydroxyles structurales de la couche octaédrique de l'argile et à environ 3420 cm^{-1} aux vibrations de la liaison M-OH (M : Ti ou Al). Les bandes à 930 cm^{-1} sont caractéristiques des smectites dioctaédriques et elles sont dues aux bandes de vibration de déformation des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate.

Dans le domaine de fréquence [400, 2000 cm^{-1}], la bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets de l'argile.

Les bandes fines et intenses observées à 460 et 532 cm^{-1} sont attribuées aux bandes de déformation de liaisons Si-O-M^{VI}, la notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique.

La bande à 2360 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation antisymétriques du dioxyde de carbone existant dans l'atmosphère. [33]

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est consacré, à la valorisation d'un matériau argileux local provenant de Hamam Bougrara, (Maghnia), en raison des caractéristiques qu'il présente telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, sa disponibilité et son aspect environnemental, et cela par l'utilisation de ce matériau comme adsorbant après traitement physico-chimique successifs (purification, activation acide et l'intercalation), en se basant sur les méthodes décrites dans la littérature. Ces matériaux ont été caractérisés par quelques méthodes d'analyse physico-chimique (Capacité d'Echange Cationique, BET et FT-IR).

L'application des matériaux préparés dans l'adsorption d'un polluant organique (colorant cationique, le Bleu de Méthylène) n'a pas été réalisé en raison de la situation résultante de la pandémie actuelle (COV-19).

Nous avons donné dans le premier chapitre une étude sur les argiles : définition, structure, propriétés ainsi leurs applications dans le phénomène de l'adsorption des colorants, où on remarqué que les argiles sont largement utilisées dans l'élimination des colorants. Ensuite on a expliqué le processus et les différentes types de l'adsorption et on a terminé le chapitre par une description des colorants.

Dans le deuxième chapitre, on a présenté les différentes méthodes de préparation des matériaux argileux (purification, activation acide et l'intercalation), ensuite on a donné une petite explication sur les différents types de caractérisation (CEC, BET et FT-IR).

Les résultats de la caractérisation a été présenté dans le dernier chapitre, où on a remarqué que : La C.E.C. de l'argile a diminuée après traitement acide cette diminution a été poursuivie après l'intercalation de titane, cela a été expliqué à la fois par la nature électrostatique forte des protons H^+ échangés et à la bonne insertion des espèces de titane entre les feuillets de la bentonite sous forme de polycations qui rend leurs échanges et leurs remplacements difficiles.

L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 pour les matériaux montre des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4. Pour l'effet de l'intercalation de titane on a remarqué que la surface spécifique augmente après l'intercalation où elle passe de 195 à $278\text{m}^2\text{g}^{-1}$. Cela a été expliqué par la formation des piliers d'oxydes de titane TiO_2 entre les feuillets de l'argile.

La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier les différentes liaisons présentes dans nos échantillons par l'existence de plusieurs bandes caractéristiques.

Comme perspectives : testé ces matériaux dans l'adsorption des colorants afin de valorisé notre argile locale

BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

Bibliographiques

- [1]AIT SALEM DJOUHER. Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel [Mémoire master].TIZI OUZOU : UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI-TIZI OUZOU ; 2017-2018.
- [2]BELARIBI Kaouther, DJEDDI Lynda. Etude de la faisabilité d'élimination du colorant « bleu de méthylène »en solution aqueuse par certains matériaux d'origine naturelle [Mémoire master].Bouira : UNIVERSITE A.M. OULHADJ-BOUIRA; 2017-2018.
- [3]AZZI Izzeddine. Etude de l'adsorption de certains colorants par spectrophotométrie UV visible et spectroscopie IR [Mémoire master].MOSTAGANEM : UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM ; 2013-2014.
- [4]CHEGAAR Oum kathoum, DJERIBIAI Widad. Elimination de polluant organique (phénol) par adsorption sur argile naturelle [Mémoire master].El Oued : UNIVERSITÉ Echahid Hamma Lakhdar-ELOued ; 2017-2018.
- [5] DERAFA Garmia.Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques [Mémoire de MAGISTER] .SETIF-1- : UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 ;2013-2014.
- [6]KENZA KADDAM. Elimination des composés azotés par adsorption sur une argile locale (Blidet Omar) [Mémoire de MASTER]. OUARGLA : UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA ; 2018-2019.
- [7] OUDIA MENDIL HIDAYAT. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur la bentonite intercalée au chrome. Application à l'oxydation du cyclohexane [Mémoire master]. TLEMCEN : UNIVERSITÉ DE TLEMCEN ; 2018-2019.
- [8]TALIDI Abdallah. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée [THÈSE DE DOCTRAT] : UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL ; 2005-2006.
- [9]NECIB Bouthaina. Elimination D'un colorant Basique en solution Aqueuse par une Bentonite Purifiée [Mémoire de MASTER]. ANNABA : UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA ; 2018-2019.
- [10]DALI AHMED. Préparation et caractérisation de matériaux à base de ruthénium déposés par l'argile à piliers d'oxydes de métaux de transition. Application aux réactions l'oxydation [THÈSE

Bibliographie

- DE DOCTRAT].TLEMCEN : UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN ;2015-2016 .
- [11] DALI AHMED. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base du Vanadium supporté sur la bentonite intercalée à l'Aluminium .Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation du cyclohexane [MEMOIRE de MASTER].TLEMCEN : UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN ; 2010-2011.
- [12] Nora SEDIRA. Etude de l'adsorption des métaux des sur un charbon actif issu de noyaux de dattes [MEMOIRE de MAGISTER]. Souk-Ahras : Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras ;2012-2013.
- [13]OUIKENE Samir, CHEMEUR Nawel.Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive [MEMOIRE DE MASTER].TIZI OUZOU :UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU ; 2014-2015.
- [14] MAZOUZ manel, Khelaifia Lemya.Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial [Mémoire de MASTER]. BOUAGHI : UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI OUM EL BOUAGHI ; 2017-2018.
- [15] M. MEHKALEF BENHAFSA Fouad. Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants [Thèse de doctorat].SIDI BEL ABBES : UNIVERSITE DJILLI LIABES – SIDI BEL ABBES ; 2018-2019.
- [16] Sid Nabila. Valorisation des déchets agro-alimentaires (cas des coquilles de noix et grains d'olive) [Mémoire de Master]. Ouargla : UNIVERSITE OUARGLA;2019.
- [17] MESSAI AOUN Asma. Adsorption du Bleu de Méthylène dans les Solutions Aqueuses par une Argile Minérale Locale [Memoire de Master].ELoued : UNIVERSITE ECHAHID Hamma Lakhdar -El OUED ; 2018/2019.
- [18] Jale Gülen, Sabri Aslan,Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution Using Carbonized Chest Nut as Low Cost Adsorbent: Kinetic and Thermodynamic.2019.
- [19] Amuda, O.S., Olayiwola, A.O., Alade, A.O., Farombi, A.G. and Adebisi, S.A.Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Steam-Activated Carbon Produced from Lantana camara Stem. Journal of Environmental Protection.2014.:9-10.

Bibliographie

- [20] Hassan SS, Al-Ghouti MA, Abu-Dieyeh M, McKay G, Novel bioadsorbents based on date pits for organophosphorus pesticide remediation from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* .2019.
- [21] M. Naushad, A.A. Alqadami, Z.A. AlOthman, et al., Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon, *Journal of Molecular Liquids*(2019)
- [22] A. Aarfane a, A. Salhi a, M. El Krati *,a, S. Tahiri a, M. Monkade b,E.K. Lhadi a, M. Bensitel c, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). 2014:1931-1932.
- [23] Amourache –Benazzouz Mounia. Etude de l'élimination de bleu de méthylène et de composés organique toxiques à partir de solution aqueuse par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L : Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études [Thèse de Doctorat]. Guelma : Université 8 Mai 1945 ;2018-2019.
- [24] Bapio Désiré Florent BAMOUNI, élimination de bleu de méthylène en solution aqueuse par un matériau hybride à base d'oxydes de manganèse et de charbon actif [Mémoire de Master] : Université Ouaga I Prof. Joseph KI-ZERBO ;2015-2016.
- [25] SAOUDI Samiha, HAMOUMA Ouenza. Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée [Mémoire de MASTER]. Bejaïa : Université A. MIRA - Bejaïa ;2012-2013.
- [26] Yassine Bentaha. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse [Thèse de Doctorat]. Français : Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan) ;2015-2016.
- [27] Laoubi Chaima. La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet) [MEMOIRE DE MASTER]. Bouaghi, : UNIVERSITE Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi ; 2016-2017.
- [28] Larbi Djelloul et Smahi Abdelhak. Élimination d'un colorant (Vert Malachite) par une -argile pontée [MEMOIRE de MASTER] .SAÏDA: UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR, ;2017-2018.

Bibliographie

[29]BELAID Abdelaali.Préparation et caractérisation d'argile modifiée-Application à l'adsorption de colorants [Mémoire de MASTER].TLEMCEN : UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCEN ; 2017-2018.

[30]OUBAGHA NOURA. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique [MEMOIRE DE MAGISTER]. TIZI OUZOU : UNIVERSITE MOULOU MAMMERI-TIZI OUZOU ; 2010-2011.

[31]NOUARA LEFKI. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la poudre des feuilles d'olivier [MEMOIRE DE MASTER].TIZI OUZOU : UNIVERSITE MOULOU MAMMERI-TIZI OUZOU ; 2016-2017.

[32] YAHOUI Soumia, KERROUCHE Karima .Etude de l'élimination des colorants de textiles par adsorption sur des différents charbons actifs préparés à base des noyaux de dattes [MEMOIRE MASTER]. BOIIRA : UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ- ;2016 -2017.

[33] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir.Allylic oxidation of cyclohexene over ruthnium-doped titanium-pillared clay. Rsc Advances 2015, 5, 29167-29178.

المخلص

الهدف من دراستنا هو تحضير مادة ماصة تعتمد على طين البنتونيت من حمام بوغرة (مغنية) ، وقد خضع هذا الطين لمعالجات فيزيائية-كيميائية متتالية (تنقية ، تنشيط الحمض و إقحام التيتانيوم) ثم تم توصيفها لمعرفة الخصائص المختلفة.

يُظهر التحليل التركيبي أن إقحام التيتانيوم يحسن السطح المحدد. أتاح تحليل FT-IR تحديد الروابط المختلفة الموجودة في عيناتنا من خلال وجود عدة نطاقات مميزة. تقل قدرة التبادل الكاتيوني (C.E.C) بعد تنشيط الحمض والإقحام.

الكلمات المفتاحية: بنتونيت ، تيتانيوم ، مادة ماصة.

Résumé:

Le but de notre étude est de préparer un adsorbant à base d'argile de type bentonite provenant de Hamam Bougrara (Maghnia), cette argile a subi des traitements physico-chimique successifs (purification, activation acide et l'intercalation au titane) ensuite a été caractérisé afin de connaître les différentes propriétés.

L'analyse texturale montre que l'intercalation du titane améliore la surface spécifique. L'analyse FT-IR permis d'identifier les différentes liaisons présentes dans nos échantillons par l'existence de plusieurs bandes caractéristiques. La capacité d'échange cationique (C.E.C) diminue après l'activation acide et l'intercalation.

Mots clés: Bentonite, Titane, Adsorbant

Abstract

The aim of our study is to prepare a bentonite-type clay-based adsorbent from Hamam Bougrara (Maghnia), this clay has undergone successive physico-chemical treatments (purification, acid activation and titanium intercalation) then a been characterized in order to know the different properties.

Textural analysis shows that the intercalation of titanium improves the specific surface. The FT-IR analysis made it possible to identify the different bonds present in our samples by the existence of several characteristic bands. The cation exchange capacity (C.E.C) decreases after acid activation and intercalation.

Keywords: Bentonite, Titanium, Adsorbent.