

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

*Université « Abbas Laghrour » - Khenchela*

*Faculté des Sciences et Technologies*

*Département des Sciences de la Matière*



## ***Mémoire de fin d'étude***

*En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en chimie*

*Spécialité: Chimie analytique et environnement.*

***LAOUAR Romaiissa***

*Réalisé par :*

***KHOUNI Besma***

## ***Thème***

***Etude cinétique et modélisation de l'adsorption d'un colorant chimique par montmorillonite***

***Dirigé par: Dr. Hezil Naouel***

***Membres de jury :***

-  
-

***Soutenu le : / / 2020***

## *Dédicaces*

*Du profond de mon cœur, je dédie ce travail à tous ceux qui  
me sont chers,*

### *A MA CHÈRE MÈRE*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect,  
mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices  
que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien  
être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous  
me portez depuis mon enfance et j'espère que votre  
bénédictioin m'accompagne toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant  
formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, puisse dieu,  
le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

### *A MON CHÈRE PÈRE*

*Tu as toujours été à mes côtes pour me soutenir et  
m'encourager.*

*Que ce travail ma gratitude et mon affection*

*Ma chère soeur : Jiji*

*Mes chers frères : sabre, Fethi, Ahmed, Rachad.*

*Aux petits : Abdel Raouf, Loai, Sohaib, Djana, Iyed, Ishaq,  
Miral.*

*Mon très cher binôme Besma.*

*Romaïssa*

## *Dédicace*

*Grace à DIEU le tout puissant  
Je suis arrivée à terme de cet humble travail  
Que je dédie en premier lieu :  
A celle qui m'a mis au monde « MA MERE ».  
A ce qui m'a donné un nom « MON PERE »  
A tous les deux, les plus chers de ma vie qui mon donné  
l'éducation dont je suis fière et qui m'ont j'amaïs cessé  
de m'encourager*

*A tous ceux qui me sont chers :  
A mes frères : Salah, Houcine  
A mes soueurs : Rahma , Chaïma  
A tous mes amis qui m'ont encouragés et soutenus  
Aussi a toutes ma grande famille  
A tous les étudiants de ma promotion  
A ma belle soueur et coupine Missou  
Je dédie ce modeste travail.*

**Besma**

# REMERCIEMENT

*Avant tout, nous remercions le bon Dieu qui nous donné la force, le courage et la patience pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à M<sup>elle</sup> Hezíl Nawel pour avoir accepté de nous encadrer, Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bon conseils qu'il nous a transmis pendant nos années d'études avec lui.*

*Plus particulièrement, nous le remercions pour sa disponibilité, sa gentillesse et son aide.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous remercions nos familles qui nous encouragent pendant les périodes les plus dures. Ainsi que, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

## Résumé

Le but de ce travail est l'élimination de colorant « Rouge Congo (RC) » par adsorption en phase aqueuse sur argile sodique, l'argile est de type montmorillonite provenant de la région d'Oum Elbouagi. L'étude de l'adsorption de RC en phase aqueuse, nous a permis de comprendre d'une part le mécanisme d'adsorption de cette molécule. Les résultats de l'adsorption ont montré que l'adsorption dépend de temps de contact et de la masse du solide. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption de RC a atteint une quantité maximale d'adsorption de l'ordre de  $0.44 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ . L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-second ordre décrit bien le processus d'adsorption du RC par l'argile sodique. Les modèles de Langmuir et Sips décrivent bien le processus de l'adsorption de RC sur notre argile.

**Mot clés:** Rouge Congo, Eaux usées, pollution, Adsorption, Isothermes.

## Abstract

The aim of this work is the elimination of "Congo Red (RC)" dye by adsorption in the aqueous phase on sodium clay, the clay is of montmorillonite type from the region of OumElbouagi. The study of RC adsorption in the aqueous phase has enabled us to understand part of the adsorption mechanism of this molecule. The adsorption results showed that the adsorption depends on the contact time and the mass of the solid. The experimental results showed that the adsorption of RC reached a maximum adsorption amount of  $0.44 \text{ mg.g}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ . The study of the adsorption kinetics showed that the pseudo-second order model well describes the adsorption process of RC by sodium clay. The Langmuir and Sips models describe well the process of RC adsorption on our clay.

**Keywords:** Congo Red, Wastewater, pollution, Adsorption, Isotherms.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو التخلص من صبغة "كونغو احمر (RC)" عن طريق الامتزاز في المرحلة المائية على طين الصوديوم ، والطين من نوع مونت موريلوناييت من منطقة أم البواقي. لقد مكنتنا دراسة امتصاص RC في المرحلة المائية من فهم جزء من آلية الامتزاز لهذا الجزيء. أظهرت نتائج الامتزاز أن الامتزاز يعتمد على وقت التلامس وكتلة المادة الصلبة. أظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز RC وصل إلى حد أقصى للامتصاص قدره  $0.44 \text{ مغ / غ}$  عند  $25$  درجة مئوية. وأظهرت دراسة حركية الامتزاز أن نموذج الدرجة الثانية الزائفة يصف بشكل جيد عملية امتصاص RC بواسطة طين الصوديوم. يصف نموذجًا Langmuir و Sips جيدًا عملية امتصاص RC على الطين .

**الكلمات المفتاحية:** الكونغو الأحمر ، مياه الصرف الصحي ، التلوث ، الامتزاز ، متساوي الحرارة.

# Sommaire

# *Titres*

*Remerciements*

*Dédicace*

*Liste Des Tableaux*

*Liste Des Figures*

*Liste Des Abréviations*

*Introduction Générale ..... 01*

## *Chapitre I : phénomène D'adsorption*

### *I. Phénomène D'adsorption*

I.1.Introduction .....	03
I.2.Historique .....	04
I.3.Définition .....	04
I.3.1.L'adsorption physique ou physisorption .....	04
I.3.2.Adsorption chimique ou chimisorption .....	05
I.4.Mécanisme d'adsorption .....	06
I.5.Cinétique d'adsorption .....	06
I.5.1.Modèles Cinétiques d'adsorption .....	07
I.5.1.1.Modèle pseudo-premier ordre .....	07
I.5.1.2.Modèle pseudo-second ordre .....	08
I.6.Isothermes d'adsorption .....	08
I.6.1.Type d'Isothermes d'Adsorption .....	09
I.7. Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption.....	11
I.7.1.modèle de Langmuir .....	11

I.7.2.modèle de Freundlich .....	12
I.8.Facteurs influençant l'adsorption .....	13
I.9.Techniques d'application d'adsorption .....	15
I.9.1.Adsorption en mode statique .....	15
I.9.2.Adsorption en mode dynamique .....	15
I.10. Domaine d'application de l'adsorption .....	16

## *Chapitre II : Les Argiles*

### *II. Les Argiles*

II.1.Introduction .....	17
II.2.Historique .....	17
II.3.Définition .....	17
II.4.Structure générale des argiles .....	18
➤ La couche tétraédrique .....	18
➤ La couche octaédrique .....	18
II.5.Classification des minéraux argileux .....	19
II.5.1.Classification selon la composition des feuillets et leur mode d'empilement .....	19
II.5.1.1.Minéraux argileux simples .....	19
II.5.1.2.Minéraux argileux interstratifiés .....	21
II.6.Modification des propriétés des minéraux argileux .....	23
II. 6.1. Activation acide .....	23
II. 6.2.Traitement thermique .....	24
II. 6.3.Organophilisation .....	25
II.7.Les argiles montmorillonitiques (Les Bentonites) .....	26

II.7.1.La montmorillonite .....	26
II.7.2.Formule chimique de la montmorillonite .....	26
II.7.3.Structure de la montmorillonite .....	27
II.7.4.Propriétés et Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	27

## *Chapitre III : Les Colorants*

### *III. Les Colorants*

III.1.Historique .....	31
III.2.Définition .....	31
III.3.classification des colorants .....	32
III.3.1.Classification chimique .....	32
III.3.1.1.Colorants azoïques .....	33
III.3.1.2.Les colorants anthraquinoniques .....	33
III.3.1.3.Les colorants triphénylméthanes .....	34
III.3.1.4.Colorants xanthènes .....	35
III.3.1.5.Colorants indigoïdes .....	35
III.3.1.6.Les colorants nitrés et nitrosés .....	35
III.3.1.7.Les colorants phtalocyanines .....	36
III.3.1.8.Colorants au soufre .....	36
III.3.2.Classification selon la méthode d'application .....	36
III.3.2.1.Les colorants acides ou anioniques .....	37
III.3.2.2.Les colorants basiques ou cationiques .....	38
III.3.2.3.Les colorants réactifs .....	38

III.3.2.4.Les colorants à mordants .....	39
III.3.2.5.Les colorants directs .....	39
III.3.2.6.Les colorants de cuve .....	40
III.3.2.7.Les colorants dispersés .....	40
III.4.Application des Colorants .....	40
III.5. Aspect toxicologique .....	41
III.5.1.Toxicité et impact environnemental .....	41
III.5.2.Toxicité sur la santé humaine .....	41
III.6.Aperçu sur le colorant utilisé dans notre étude* Rouge Congo*. ....	42
III.6.1.Historique .....	42
III.6.2.Structure du rouge Congo .....	42
III.6.3.Utilisation .....	43
III.6.4.Toxicité .....	43

## *Chapitre IV : Partie Expérimentale*

Introduction .....	44
VI.1.Préparation de l'argile sodique .....	44
VI.2.Colorant utilisé .....	45
VI.3.Adsorption de Rouge de Congo (RC) sur argile .....	46
VI.3.1.Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	46
VI.3.2.Isotherme d'adsorption .....	47
VI.4.Résultats et discussion .....	48
VI.5.Cinétique d'adsorption .....	49
VI.6.Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	51
VI.7.Linéarisation des isothermes d'adsorption .....	53

VI.7.1.Modélisation de Langmuir .....	54
VI.7.2.Modélisation de Freundlich .....	55
VI.7.3.Modélisation de Langmuir-Freundlich.....	55
VI.8.Résultats et discussion .....	55
<i>Conclusion Générale</i> .....	58
<i>Bibliographie</i>	

## *Liste Des Tableaux*

**Tableau I.1** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (page 05)

**Tableau II.1** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces (page 22)

**Tableau II.2** : Températures de transformation de quelques minéraux argileux à pression atmosphérique (page 25)

**Tableau II.3** : Capacité d'échange cationique de quelques argiles (page 28)

**Tableau III.1**: Principaux chromophores et auxochromes (page 33)

**Tableau III.2**: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile (page 37)

**Tableau VI.1**: Paramètres des modèles de la cinétique d'adsorption de RC (page 53)

**Tableau VI.2** : Valeurs des constantes selon Langmuir, Freundlich et Langmuir- Freundlich (Sips) pour l'adsorption de RC (page 57)

## *Liste Des Figures*

- Figure I.1** : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption (page 03)
- Figure I.2** : Phénomène d'adsorption chimique et physique (page 05)
- Figure I.3** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain (page 06)
- Figure I.4** : Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité (page 07)
- Figure I.5** : Les différents types d'isothermes d'adsorption (page 10)
- Figure I.6** : Modèle d'adsorption de Langmuir (page 11)
- Figure I.7** : Modèle d'adsorption de multicouche (page 13)
- Figure II.1** : La couche tétraédrique (Morel 1989) (page 18)
- Figure II.2** : La couche octaédrique (Morel 1989) (page 19)
- Figure II.3** : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O (page 20)
- Figure II.4** : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T (page 20)
- Figure II.5** : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T-O (page 21)
- Figure II.6** : Représentation de l'effet de l'activation acide (page 23)
- Figure II.7** : Modification organophile des minéraux argileux par échange cationique (page 25)
- Figure II.8** : La structure d'une montmorillonite (page 27)
- Figure II.9** : Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe (page 29)
- Figure III.1** : Exemple de colorant azoïque (page 33)
- Figure III.2** : Modèle de colorant anthraquinone (page 34)
- Figure III.3** : Modèle de colorant triphénylméthane (page 34)
- Figure III.4** : Modèle de colorant xanthène (page 35)
- Figure III.5** : Modèle de colorant indigoïdes (page 35)

- Figure III.6** : Modèle de colorant nitrés et nitrosés (page 36)
- Figure III.7** : Modèle de colorant phtalocyanines (page 36)
- Figure III.8** : Colorant Rouge acide (page 38)
- Figure III.9** : Vert basique (page 38 )
- Figure III.10** : Les groupes réactifs du colorant réactif (page 39)
- Figure III.11** : Comportement du colorant à mordant en présence du textile (page 39)
- Figure III.12** : Colorant de cuve (page 40)
- Figure VI.1** : Schéma de purification de l'argile (page 45)
- Figure VI.2** : Molécules de Rouge de Congo (page 46)
- Figure VI.3** : Courbe d'étalonnage de RC (page 47)
- Figure VI.4** : Isotherme d'adsorption de RC sur argile à 25°C (page 48)
- Figure VI.5** : Taux d'élimination de RC sur argile à 25°C (page 49)
- Figure VI.6** : Cinétique d'adsorption de RC sur argile sodique sur argile sodique (page 50)
- Figure VI.7** : Modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption de RC sur l'argile sodique (page 52)
- Figure VI.8** : Modèle du pseudo-second ordre de l'adsorption de RC sur l'argile sodique (page 53)
- Figure VI.9** : Isotherme de Langmuir à 25°C (page 54)
- Figure VI.10** : Isotherme de Freundlich à 25°C (page 56)
- Figure VI.11**: Isotherme de Langmuir- Freundlich (Sips) à 25°C (page 57)

## *Abréviations et symboles*

<b>PHPCN</b>	Le pH au point de charge nulle
<b>ATG</b>	Les courbes d'analyse thermogravimétrique
<b>PPO</b>	Le modèle de pseudo-premier-ordre
<b>PSO</b>	Le modèle de pseudo-second-ordre
<b>CEC</b>	La capacité d'échange cationique
<b>RC</b>	Le rouge de Congo
<b>Or</b>	L'oxygène résiduel restant dans la structure
<b><math>q_e</math></b>	Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( <b>mg.g<sup>-1</sup></b> )
<b>t</b>	Le temps de contact ( <b>min</b> )
<b><math>K_1</math></b>	Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( <b>min<sup>-1</sup></b> )
<b><math>K_2</math></b>	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ( <b>min<sup>-1</sup></b> )
<b>V</b>	Volume de solution ( <b>l</b> )
<b><math>c_0</math></b>	Concentration massique de soluté ( <b>mg/l</b> )
<b><math>c_e</math></b>	Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption ( <b>mg/l</b> )
<b>m</b>	Masse d'adsorbant utilisé ( <b>g</b> )
<b><math>k_L</math></b>	Constante de Langmuir ( <b>L.mg<sup>-1</sup></b> )
<b><math>q_m</math></b>	Capacité maximale d'adsorption ( <b>mg.g<sup>-1</sup></b> )
<b><math>C_e</math></b>	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre ( <b>mg.L<sup>-1</sup></b> )
<b>RL</b>	Le facteur de séparation
<b><math>K_F</math></b>	Coefficient de distribution de Freundlich
<b>1/n</b>	Constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.
<b><math>R^2</math></b>	Coefficient de corrélation

introduction

## Introduction générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué.

Parmi les causes majeures de cette pollution on peut citer les colorants organiques, Ces derniers ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement.

Les colorants auxquels on s'intéresse dans notre recherche sont utilisés particulièrement dans de nombreux secteurs tel que la teinture de textiles, du papier, et dans les produits alimentaires et cosmétique.

Plusieurs techniques de traitement, y compris le traitement biologique, coagulation, flottation, oxydation, ozonation et nanofiltration ont été utilisés dans l'élimination des colorants organiques des eaux usées .

L'adsorption est l'une des méthodes efficaces avec avantages d'efficacité de traitement élevée et inoffensif pour traiter l'eau. à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. La recherche d'adsorbant peu coûteux et abondants nous incite à se focaliser sur d'autres adsorbants.

Les argiles sont largement appliquées dans de nombreux domaines tels que les polymères nano composites, adsorbants pour les ions de métaux lourds , les catalyseurs , les champs de réaction photochimiques, les céramiques , remplissage et revêtement de papier , capteurs et biocapteurs, en raison à leur haute surface spécifique, stabilité chimique et mécanique, et une variété de propriétés de surface et de structure .Les argiles les plus utilisées comme nano-adsorbants sont la montmorillonite la smectite et argiles de type kaolinite

Le mémoire s'articule en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré au phénomène d'adsorption, les différents facteurs influençant l'adsorption , et les différentes isothermes appliquées pour ce phénomène.
- Le second chapitre concernant les argiles, les différents types existant ainsi que leurs structures.

- Quant au troisième chapitre, il représente l'étude des différents colorants, leurs types ainsi que leur toxicité.
- Le quatrième et dernier chapitre présente l'étude expérimentale de l'adsorption de rouge Congo par une argile naturelle, et la modélisation des isothermes trouvées par les équations de Langmuir et Freundlich et Sips.

Et enfin nous terminerons avec une conclusion générale

# Chapitre I

## Phénomène d'adsorption

## I. Phénomène D'adsorption

### I.1.Introduction

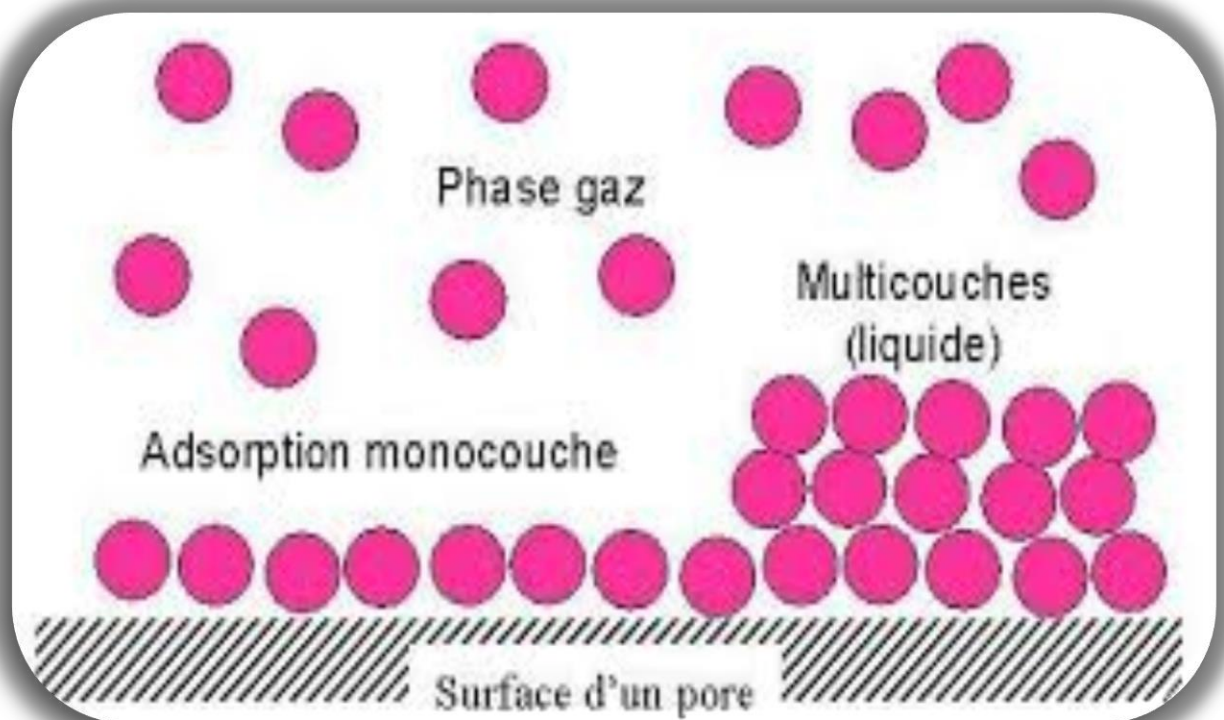
L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),( liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [1]

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [2], comme montre la (figure I.1).



**Figure I.1:** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

## I.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20<sup>ème</sup> siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifique.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications. [3]

## I.3. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide, le phénomène est général pour les surfaces. [4] Selon Weber : «tout solide est un adsorbant potentiel».

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier.

L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré.

On distingue deux types d'adsorption selon leur nature.

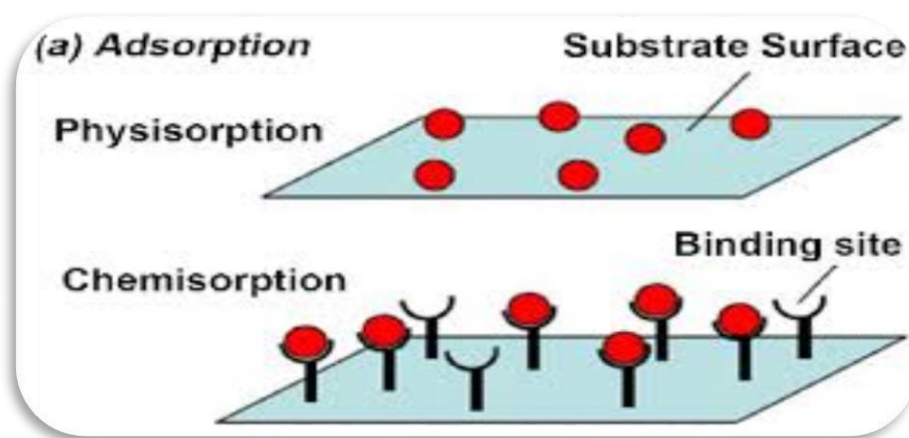
### I.3.1. L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal / mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire. [5]

## I.3.2. Adsorption chimique ou chimisorption

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [6,7]



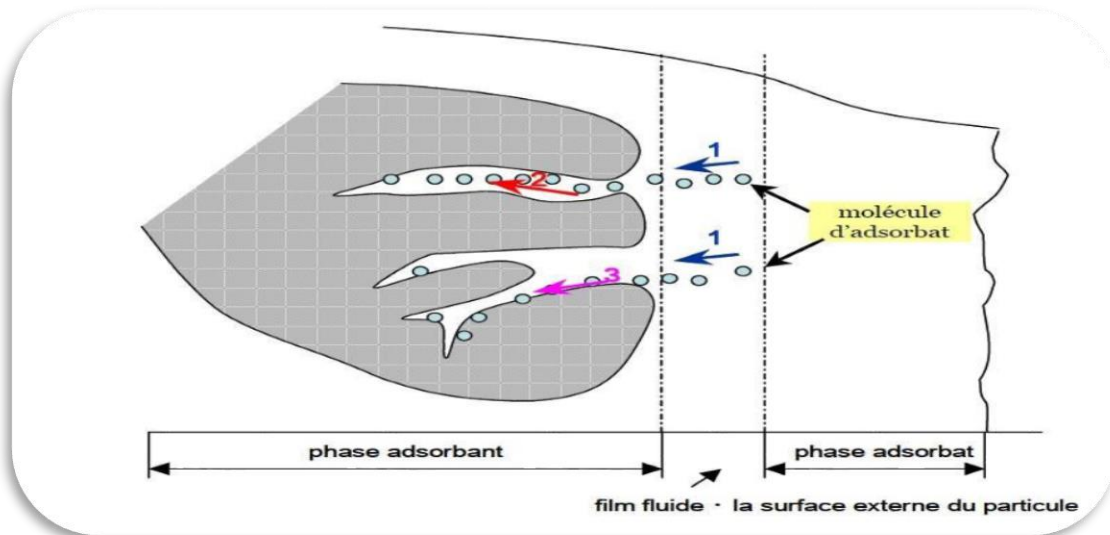
**Figure I.2 :** phénomène d'adsorption chimique et physique.

**Tableau I.1 :** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [8]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal.mol <sup>-1</sup>	> 10 Kcal.mol <sup>-1</sup>
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation de couche	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

## I.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. (La figure) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules de soluté susceptibles d'interagir avec le solide. [9]



**Figure I.3 :** Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

**1<sup>ère</sup> étape :** Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté

(molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**2<sup>ème</sup> étape :** Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

**3<sup>ème</sup> étape :** Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. [10]

## I.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ .

## CHAPITRE I: PHENOMENE D'ADSORPTION

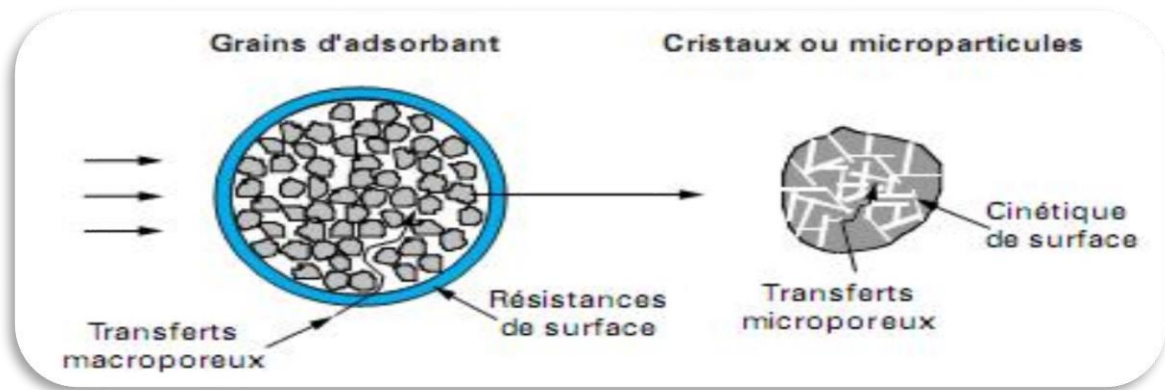
Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit [11] :

**1-Transfert de matière externe (résistance de surface):** les molécules doivent traverser les couches limites (film) autour des grains de l'adsorbant pour arriver à la surface de ces derniers;

**2- Transfert de matière internes macroporeux:** les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macroporeux formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide;

**3-Transferts de matière internes microporeux:** les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé ;

**4-Cinétique d'adsorption intrinsèque:** les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. [12]



**Figure I.4 :** Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité. [13]

### I.5.1. Modèles Cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Les deux modèles de cinétique couramment utilisés sont: le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO), le modèle de pseudo-second-ordre (PSO)

#### I.5.1.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [14] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Avec :

$q_e$ : quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (**mg. g<sup>-1</sup>**).

$t$ : le temps de contact (**min**).

$K_1$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (**min<sup>-1</sup>**).

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

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - K_1 t \quad (2)$$

### I.5.1.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [15,16], ce dernière suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule suivant :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Avec :

$K_2$ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (**min<sup>-1</sup>**).

$q_e$ : la quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (**mg. g<sup>-1</sup>**).

La quantité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et la constante du pseudo-second ordre taux  $K_2$  peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés minéraux et organiques sur les différents adsorbants.

### I.6. Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [17] :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} v \quad (1)$$

Où

$q_e$ : La quantité de soluté adsorbée (mg/g).

$V$  : Volume de solution (l)

$c_0$ : Concentration massique de soluté (mg/l).

$c_e$ : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

$m$  : masse d'adsorbant utilisé (g).

### I.6.1. Type d'Isothermes d'Adsorption

Selon la classification de l'U.I.C.P.A. Pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées. <sup>[18]</sup>

#### ➤ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 °A. <sup>[19]</sup>

#### ➤ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontré, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500°A.

#### ➤ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

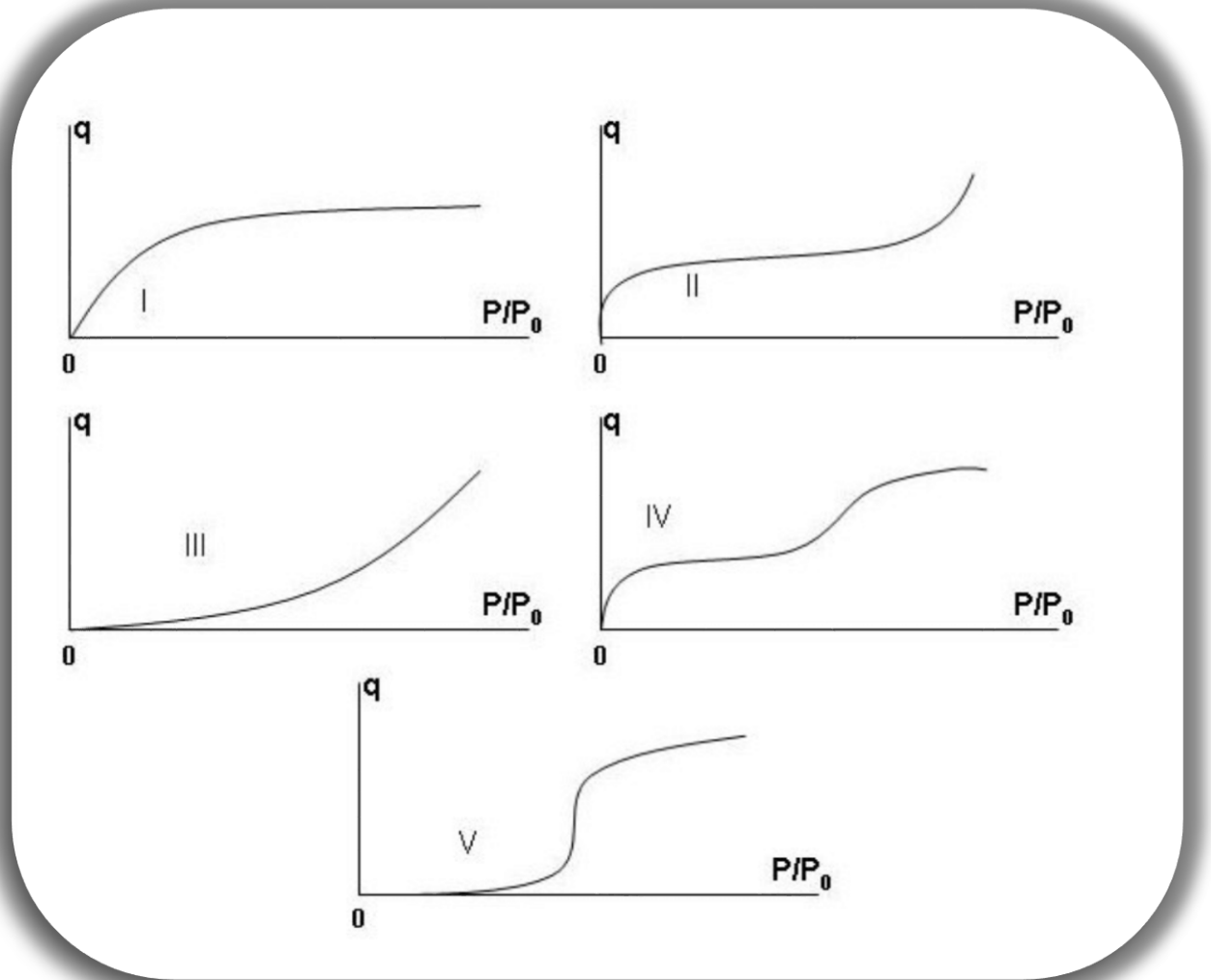
#### ➤ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å°. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

## CHAPITRE I: PHENOMENE D'ADSORPTION

### ➤ Isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu a une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente a la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores.



**Figure I.5:** Classification IUPAC des isothermes d'adsorption <sup>[20]</sup>

## I.7. Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant et à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées. [21]

### I.7.1.modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche (figure I.6).

L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits pour les cas des gaz. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des Molécules adsorbées. Et cela a conduit à la déduction d'autres types de modèle d'adsorption. [22]

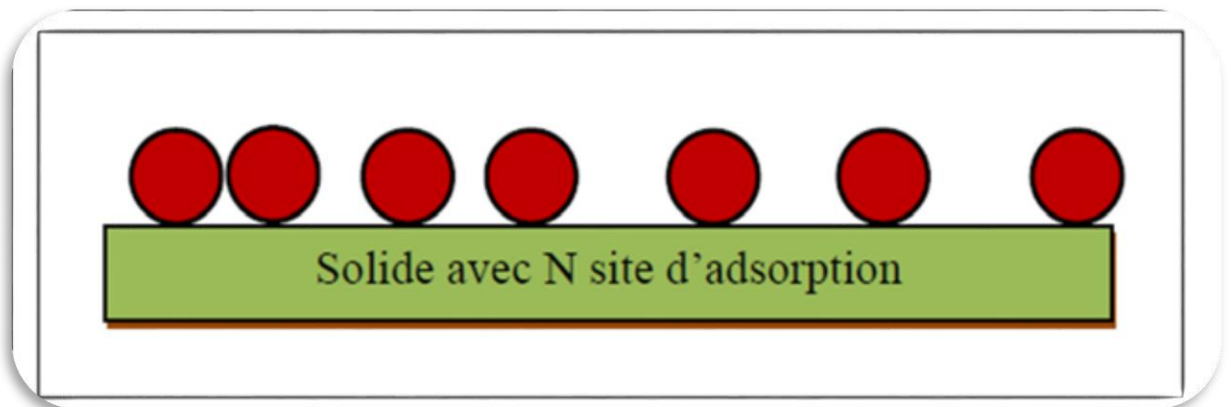


Figure I.6: Modèle d'adsorption de Langmuir.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (1).

$$q_e = q_m \cdot [k_L \cdot c_e / (1 + k_L \cdot c_e)] \quad (1)$$

$k_L$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ): constante de Langmuir.

$q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ): quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$q_m$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ): capacité maximale d'adsorption,

$C_e$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ): concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

## CHAPITRE I: PHENOMENE D'ADSORPTION

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbée, le terme ( $k_L \cdot C_e$ ) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbât en phase liquide:

$$q_e = q_m \cdot k_L \cdot c_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ( $k_L \cdot C_e$ ) devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

$$\frac{1}{q_e} = \left[ \left( \frac{1}{q_m \cdot k_L} \right) \cdot \left( \frac{1}{c_e} \right) + \left( \frac{1}{q_m} \right) \right] \quad (3)$$

L'équation obtenue est une droite sous forme de pente  $1 / q_m \cdot k_L$  et son ordonnée prend l'origine à  $1 / q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation:  $q_m$  et  $k_L$ .

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation (à dimensionnelle)  $R_L$ , qui est calculé par la relation suivant :

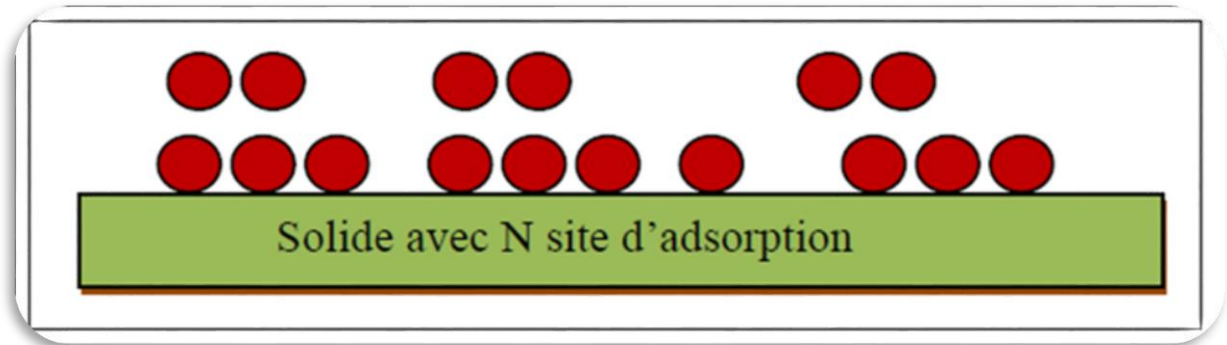
$$R_L = 1 / (1 + k_L \cdot c_0) \quad (4)$$

$c_0$ : étant la concentration initiale de l'adsorbât dans la solution. Les valeurs de  $R_L$  renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit:

Défavorable pour  $R_L > 1$ ; Linéaire pour  $R_L = 1$ ; Irréversible pour  $R_L = 0$ ; Favorable pour  $0 < R_L < 1$

### I.7.2. modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (figure I.7). Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet. [23]



**Figure I.7:** Modèle d'adsorption de multicouche.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (5).

$$q_e = K_f \cdot c_e^{1/n} \quad (5)$$

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$c_e$ : concentration à l'équilibre (mg/L).

$K_f$ : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

$n$ : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Ou  $K_f$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite sous forme de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$ . L'extrapolation de cette équation pour  $c = c_0$  (concentration initiale en soluté), à condition que  $c_0 =$  Reste une constante, on obtient la capacité ultime d'adsorption ( $q_m$ ) dans le domaine de concentration étudié.

### I.8. Facteurs influençant l'adsorption

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

#### ➤ Surface spécifique

Elle est définie comme étant la surface par unité de masse, exprimée en  $m^2/g$ . La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante. Pour atteindre

un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. <sup>[24]</sup>

### ➤ **Nature de l'adsorbant**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel <sup>[25]</sup>, mais la Capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple, des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

### ➤ **pH**

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. <sup>[26]</sup>

### ➤ **Polarité**

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

### ➤ **Température**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures. <sup>[27]</sup>

### ➤ **Nature de l'adsorbat**

D'après la règle de Lund-luis: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». <sup>[28]</sup>

### ➤ **Solubilité de l'adsorbat**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relation entre la constante d'adsorption et diverse propriété de la molécule organique.

### ➤ Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules fixées est grande, plus le remplissage des pores s'effectuent rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

## I.9. Techniques d'application d'adsorption

### I.9.1. Adsorption en mode statique

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimique sur ce phénomène d'adsorption.

L'adsorption statique consiste à mettre en contact dans un espace clos, un mélange liquide avec un adsorbant. La diminution de la concentration du composé adsorbée dans le mélange peut être suffisamment importante pour être mesurée. La quantité adsorbée en masse a l'équilibre, s'écrit <sup>[29]</sup> :

$$q_a = \frac{V}{m_a} (c_0 - c_e)$$

Avec :

**q<sub>a</sub>** : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (**mg/g** ou **mole/g**)

**V** : volume de la solution (**ml** ou **l**)

**m<sub>a</sub>** : la masse de l'adsorbant (**g** ou **mg**)

**c<sub>0</sub>** : la concentration initiale du composé dans le mélange (**mg/l**)






**c<sub>e</sub>** : la concentration à l'équilibre du composé dans le mélange (**mg/l**)

### I.9.2. Adsorption en mode dynamique

C'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé par un courant d'adsorbat. Dans l'adsorption dynamique, on force le gaz ou le liquide à traverser le lit d'adsorption. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise, on procède alors à la régénération de l'adsorbant. <sup>[30]</sup>

### I.10. 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:<sup>[31]</sup>

-  Séchage.
-  Traitement des huiles.
-  Traitement des gaz.
-  Industrie textile.
-  Décoloration et traitement des eaux.

# Chapitre II

## Les argiles

### II .Les Argiles

#### II.1.Introduction

Les argiles sont des minéraux naturels qui couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre. Ils proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : Altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles. <sup>[32]</sup>

#### II.2.Historique

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec Argillos, dont la racine, Argos, signifie " d'une blancheur éclatante ". Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "Arzille", puis "Arsille" pour finir en "argile". <sup>[33]</sup>

Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leur composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes.

#### II. 3.Définition

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par dégradation physique et mécanique puis par altération chimique. <sup>[34]</sup> Elles tirent essentiellement leurs origine d'altération chimique de certains minéraux composant les minéraux parent. <sup>[35]</sup>

Les argiles ont une origine géologique secondaire, <sup>[36]</sup> elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques. <sup>[37]</sup>

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme argile. Le mot argile englobe deux commutations, l'une liée à la taille des grains ( $<2\mu\text{m}$ ) et l'autre à la minéralogie. <sup>[38]</sup> Ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qu'on appelle phyllosilicates.

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques(T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

### II. 4. Structure générale des argiles

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur unité structurale ou cellule de base (cristallite) qui est constituée d'un feuillet et d'un inter feuillet appelé interfoliaire. Quatre ions principaux formant la structure des feuillets : les ions  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ . De plus, selon le type d'argile, d'autres ions sont également rencontrés tels que :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . L'interfeuillet est constitué par des cations hydratés ou pas assurant une liaison électrochimique entre les feuillets.

#### ➤ La couche tétraédrique

Chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium  $\text{Si}^{4+}$  géométriquement, encadré par quatre atomes d'oxygène ; les tétraèdres, assemblés par leurs sommets, forment un réseau hexagonal (figure II.1). Électriquement, les quatre charges positives de l'ion silicium sont neutralisées par quatre charges négatives appartenant aux quatre ions d'oxygène, il reste quatre charges négatives libres ; compensées par les charges positives des cations voisins.

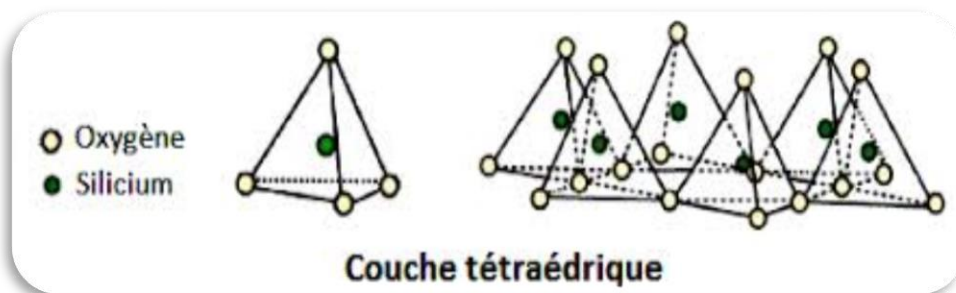


Figure II.1 : La couche tétraédrique (Morel 1989).

#### ➤ La couche octaédrique

Formée d'octaèdres, occupés par des atomes d'aluminium  $\text{Al}^{+3}$ , et encadrés par des groupements ( $\text{OH}^-$ ) (la liaison avec les tétraèdres étant assurée par les oxygènes). Électriquement, les trois charges positives de l'ion aluminium sont neutralisées par trois charges négatives des anions de l'octaèdre ; pour utiliser complètement leurs charges négatives (figure II.2).

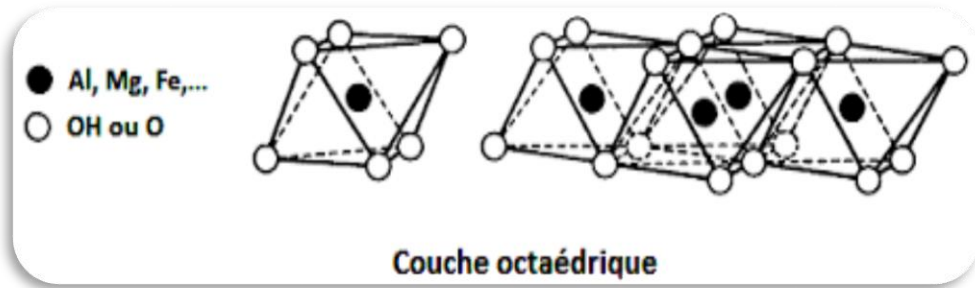


Figure II.2 : La couche octaédrique (Morel 1989).

### II.5 .Classification des minéraux argileux

Grâce au développement des techniques de caractérisation, un grand nombre de minéraux argileux ont été identifiés. Ces minéraux diffèrent les uns des autres par leur composition chimique. Leur classification en grandes familles structurales s'appuie, d'une part, sur le taux d'occupation des sites octaédriques (caractère di- ou tri-octaédrique) et, d'autre part, sur le mode d'agencement des couches tétraédriques et octaédriques pour former les feuillets élémentaires et la façon dont ces derniers s'empilent.

#### II.5.1. Classification selon la composition des feuillets et leur mode d'empilement

Les différentes familles de minéraux argileux sont également différenciées par le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire et par la façon dont ces feuillets s'empilent. L'empilement peut concerner des feuillets identiques (minéraux argileux simples) ou différents (minéraux argileux interstratifiées).

##### II.5.1.1. Minéraux argileux simples

Les minéraux argileux simples correspondent à l'empilement de feuillets identiques au sein d'une particule. Selon la composition du feuillet élémentaire, deux grandes familles peuvent être distinguées : les minéraux 1:1 (ou TO) et les minéraux 2:1 (ou TOT).

##### ➤ Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O)

Ils sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter feuillets est de l'ordre de  $7\text{\AA}$ . Les principaux représentants de cette famille sont les Kaolinites ( $\text{Si}_2$ ), ( $\text{Al}_2$ ),  $\text{O}_5(\text{OH})_4$  et Halloysites. <sup>[39]</sup>

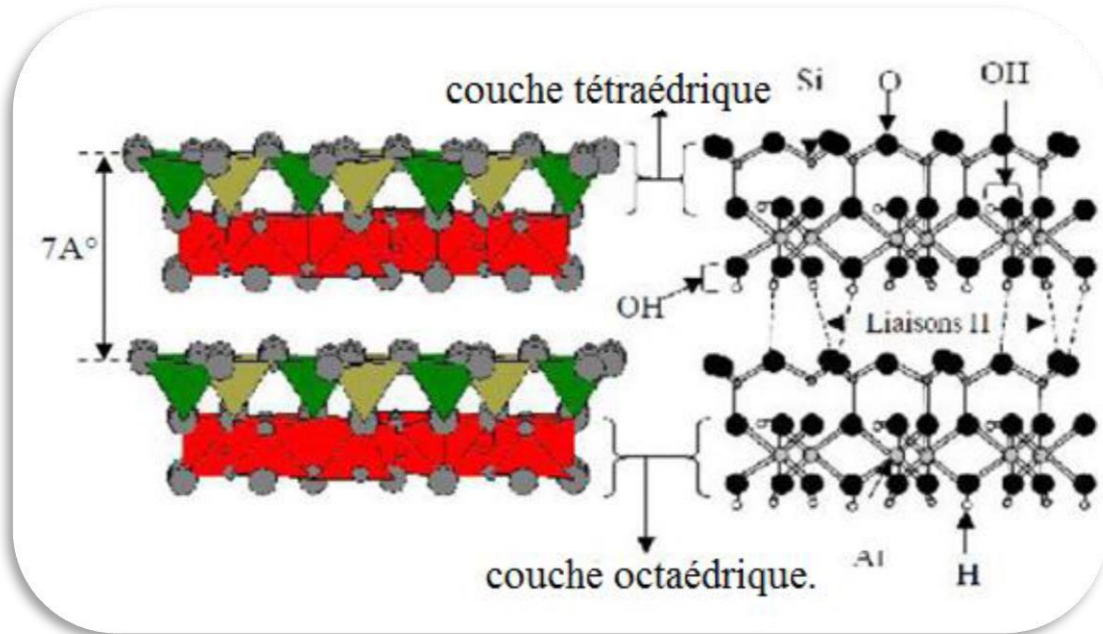


Figure II.3 : Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O. [40]

➤ **Minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique alumineuse. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $15\text{\AA}$  selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas. [41]

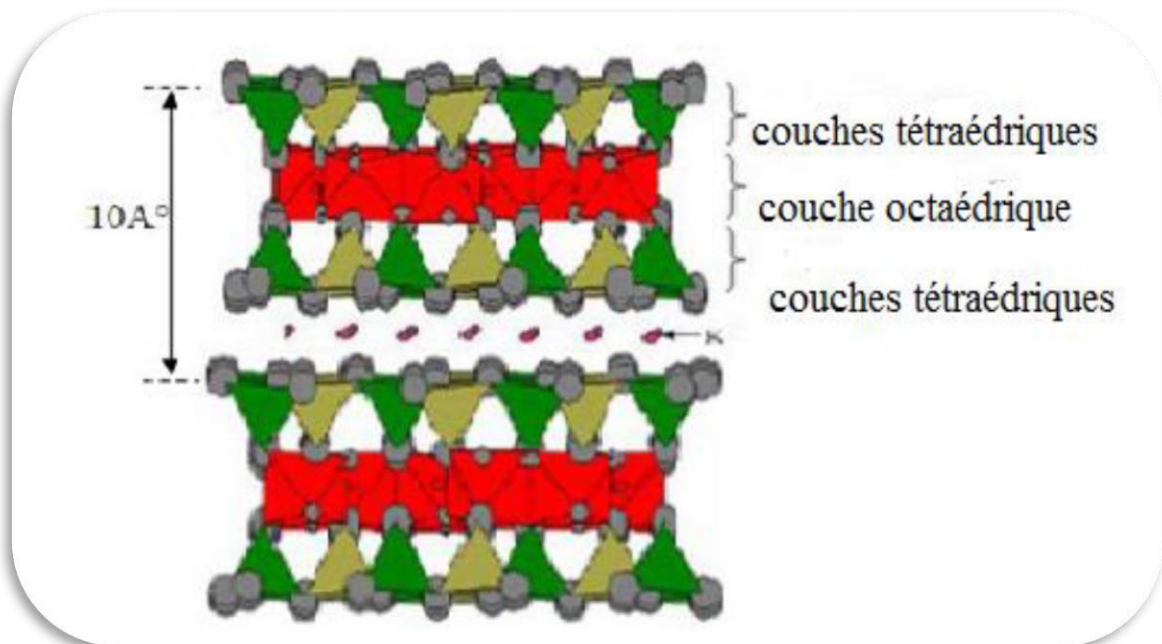


Figure II.4 : Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T.

## CHARITRE II : LES ARGILES

### ➤ Minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Ils ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédrique, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15Å ; à ce type correspond le groupe de chlorite. Le tableau(II.1) représente les différents types des minéraux argileux

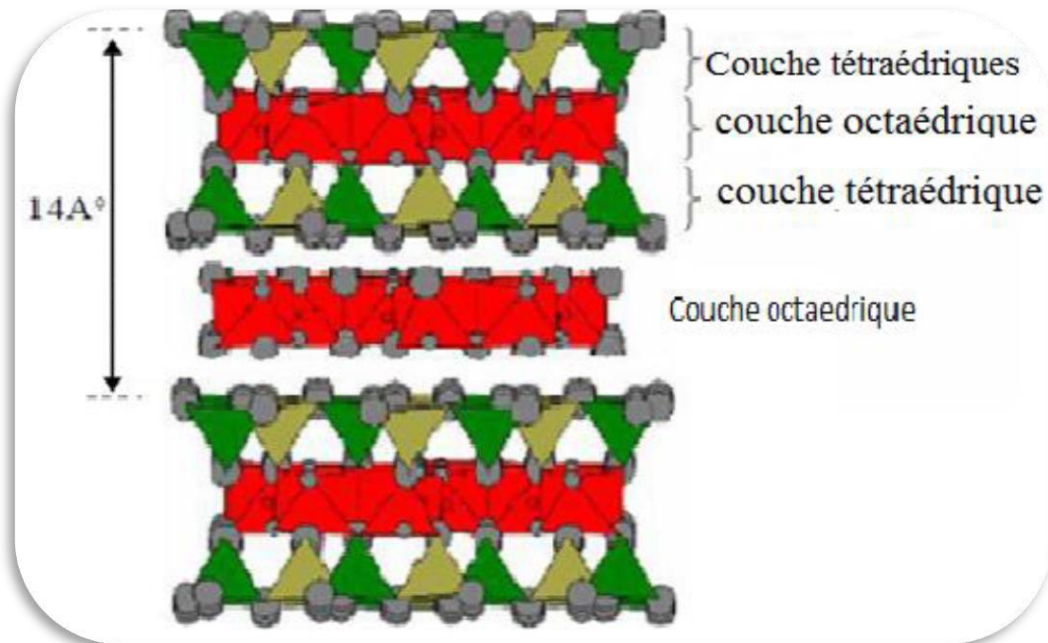


Figure II.5 : Représentation de la structure du feuillet T-O-T-O

#### II.5.1.2. Minéraux argileux interstratifiés

Une des découvertes les plus intéressantes de ces dernières années sur la minéralogie des argiles concerne celle des minéraux argileux interstratifiés, connus aussi sous le nom anglais Mixed layers minerals. Ces matériaux résultent de l'empilement alterné de deux ou de plusieurs feuillets de natures différentes. [42]

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

## CHARITRE II : LES ARGILES

**Tableau II.1** : classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces. <sup>[43]</sup>

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Unité Structurale T=couche tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beide llite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O

### ➤ La Kaolinite

Le feuillet de la kaolinite est neutre : il n'y a pas de substitution dans les couches CO et CT. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés avec un pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux souvent grands (jusqu'à 15 µm).

### ➤ Les Smectites

L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre chimique et structural et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de molécules variées (eau, cations, molécules organiques) dans l'espace interfoliaire qui s'écarte ( $d=18\text{Å}$ ). Les smectites, en particulier les montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés.

### ➤ Les Chlorites

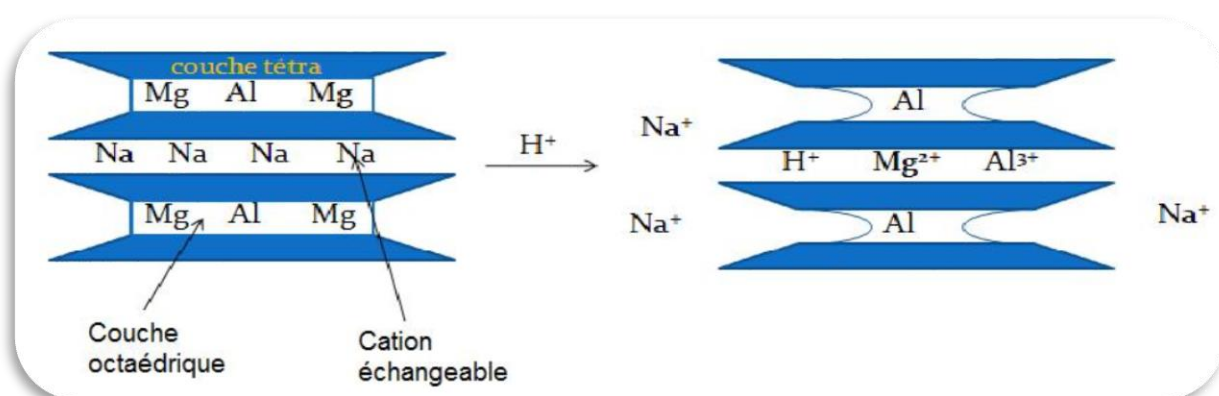
L'espace interfoliaire des chlorites est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques, elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peut agressif. <sup>[44]</sup>

### II. 6. Modification des propriétés des minéraux argileux

A l'état naturel, les minéraux argileux ont des capacités d'adsorption limitées et leur utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt. Pour y remédier, ces matériaux doivent subir des modifications afin d'améliorer leurs propriétés de surface et leur réactivité. Parmi les méthodes de modification les plus utilisées, citons l'activation acide, le traitement thermique et l'organophilisation.

#### II. 6.1. Activation acide

L'activation acide est le procédé de modification chimique le plus utilisé au niveau des laboratoires et à l'échelle industrielle. Elle consiste à mettre en contact les minéraux argileux avec des acides forts, tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Le but est d'obtenir un matériau partiellement dissous avec une surface spécifique, une porosité et une surface acide plus importantes qu'initialement [45]. Au cours de ce traitement, les protons de l'acide pénètrent dans les couches du matériau argileux et attaquent les groupements structuraux OH. La déshydroxylation qui en résulte est liée à la libération successive des atomes centraux des octaèdres ainsi qu'à la libération des Al initialement présents dans les couches tétraédriques (Figure II.6). Le départ des composés formant la structure du matériau argileux se traduit par une amélioration de sa porosité et de sa microporosité et par conséquent, l'amélioration de ses propriétés d'adsorption.



**Figure II.6:** Représentation de l'effet de l'activation acide. [46]

Du point de vue industriel, le terme « argiles activées » est principalement réservé aux bentonites calciques (contenant plus de 75 % de montmorillonite) partiellement dissoutes, qui sont des matériaux largement utilisés comme catalyseurs, supports catalytiques ou terres décolorantes.

### II. 6.2. Traitement thermique

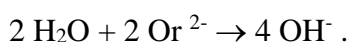
Le traitement thermique est un procédé de modification physique qui peut être défini comme étant une conjonction d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées aux matériaux, pour obtenir des conditions ou des propriétés souhaitées. Au cours de ce traitement, les minéraux argileux sont soumis à des élévations de températures qui entraînent des modifications dans leur composition chimique et/ou leur structure cristalline. Ces modifications sont essentiellement dues à l'élimination de la matière organique présente dans le matériau et aux trois phénomènes qui se produisent en fonction de la température : la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation. Les températures au cours de lesquelles se produisent ces phénomènes varient considérablement d'un groupe de minéraux argileux à un autre. [47] Ces différentes températures peuvent être estimées à partir des courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG), qui se présentent sous forme de paliers attribuables aux différentes pertes de masse en fonction de la température.

#### ➤ Déshydratation

Cette étape correspond au départ de l'eau libre à des températures inférieures à 100 °C et l'eau liée à des températures comprises entre 100 et 350 °C. Dans le cas des minéraux argileux gonflants (smectites et vermiculites), la déshydratation s'accompagne du départ de l'eau interfoliaire, à savoir l'eau de remplissage à  $T < 100$  °C et l'eau liée aux cations échangeables à  $100 < T < 450$  °C [48]

#### ➤ Déshydroxylation

Cette étape correspond au départ de l'eau structurale résultante de l'élimination des hydroxyles structuraux suivant la réaction :  $2 \text{OH} \rightarrow \text{Or} + \text{H}_2\text{O}$  avec Or représentant l'oxygène résiduel restant dans la structure. Cette eau est en général libérée entre 350 et 1000 °C suivant le minéral considéré. [49] Les minéraux déshydroxylés sont susceptibles de se réhydroxyler au moins partiellement par immersion dans l'eau ou parfois grâce à l'humidité ambiante. suivant la réaction :



#### ➤ Recristallisation

Cette étape correspond à la réorganisation de la phase déshydroxylée du réseau cristallin. Les températures au cours desquelles se produit la recristallisation sont fonction des espèces qui apparaissent ainsi que de leurs transformations.

## CHARITRE II : LES ARGILES

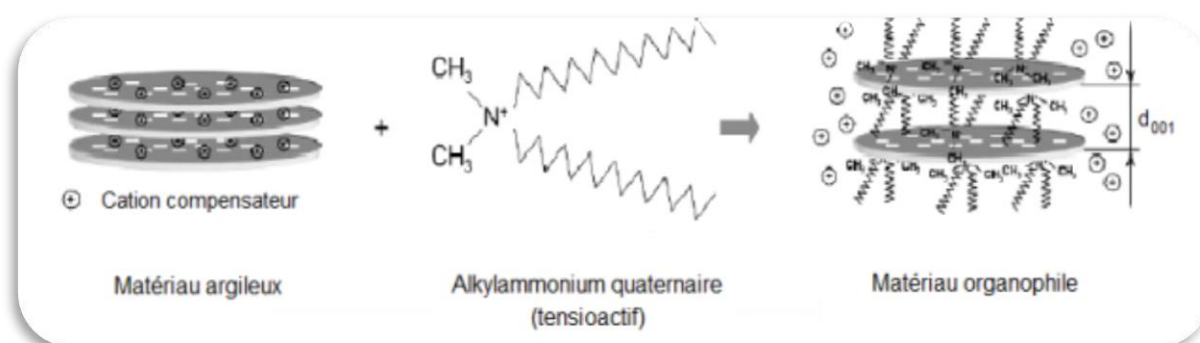
**Tableau II.2:** Températures de transformation de quelques minéraux argileux à pression atmosphérique. <sup>[50]</sup>

Minéral	T (°C) déshydroxylation	T (°C) recristallisation
Kaolinite	450 à 550 °C	900 °C
Montmorillonite	450 à 700 °C	1000 °C
Chlorite	450 à 600 °C 750 à 800 °C	800 à 850 °C

Ces différentes transformations qui se produisent au cours du traitement thermique libère des sites et accroît la surface spécifique des minéraux argileux, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée. <sup>[51]</sup>

### II. 6.3. Organophilisation

Les minéraux argileux sont souvent de nature hydrophile qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles, c'est à dire compatibles avec les composés organiques. Parmi ces traitements chimiques, l'échange cationique est la méthode de modification la plus répandue. Elle consiste à échanger les cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs de chaînes alkyles, comme les ions d'alkylammonium (figure I.7). Cet échange conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance basale,  $d_{001}$ , observable par la diffraction des rayons X. L'augmentation de cette distance dépend de l'organisation des chaînes hydrocarbonées, résultant en grande partie de la longueur et de la concentration de ces dernières. Elle est d'autant plus importante que la longueur et la concentration des chaînes alkyles augmentent. <sup>[52]</sup>



**Figure II.7:** Modification organophile des minéraux argileux par échange cationique.

### II.7. Les argiles montmorillonitiques (Les Bentonites)

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite. [54]

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite. [55,56]

#### II.7.1. La montmorillonite

C'est des phyllosilicates de formule de base :  $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées.

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur  $10 \text{ \AA}$  avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à  $900^\circ\text{C}$ . [57] L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), des minerais au moins 75% de cette argile porte l'appellation commerciale de bentonite

#### II.7.2. Formule chimique de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [58] :



Avec :

- $\text{R} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$
- $\text{Ce}$  (cations échangeables) =  $\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}$

### II.7.3. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, formée par des feuillets constitués par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure II.8). Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles (OH) reliés à quatre atomes d'aluminium situés au centre par des liaisons de coordinations. Les sommets de tétraèdres sont constitués par six atomes d'oxygène reliés à quatre atomes de silicium se trouvant au centre et aux quatre atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Ces feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène de tétraèdre du feuillet adjacent. [59]

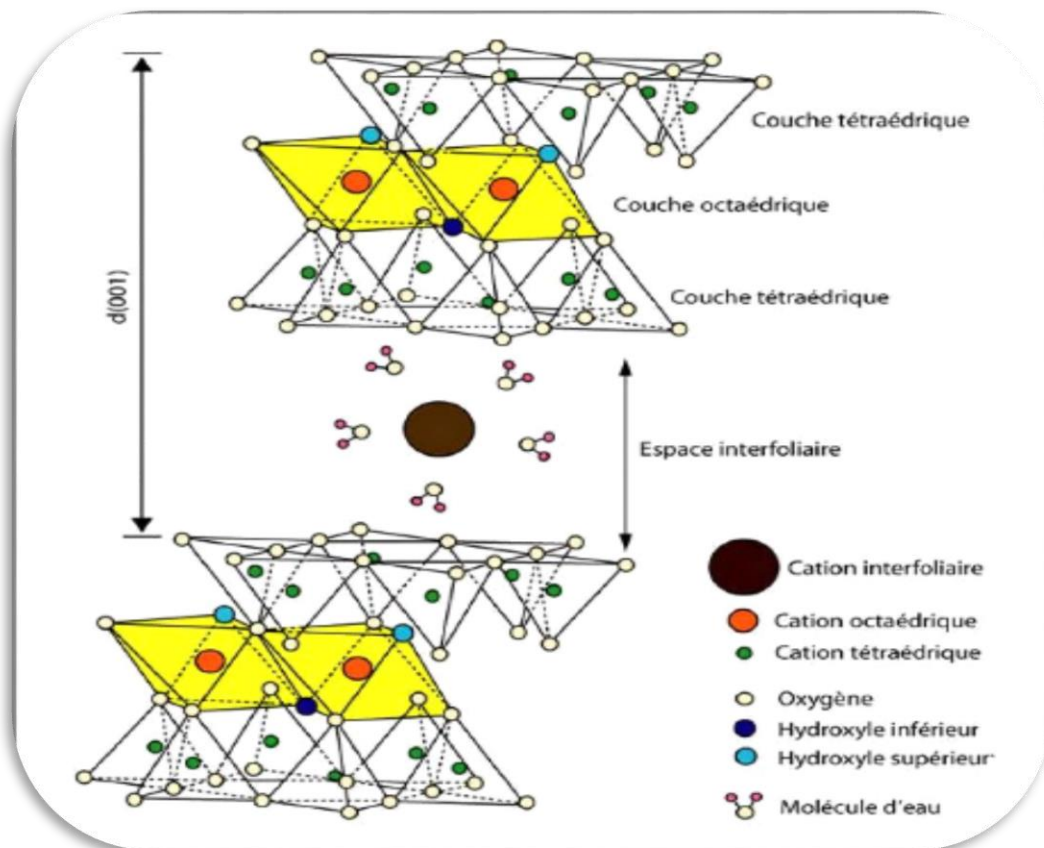


Figure II.8 : La structure d'une montmorillonite.

### II.7.4. Propriétés et Caractéristiques physiques des montmorillonites

Les substitutions dans les feuillets, qu'elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique, ou qu'elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative. [60] Celle-ci est compensée par la présence à la surface des feuillets de cations alcalins ou alcalino-terreux.

## CHARITRE II : LES ARGILES

Pour définir une smectite de façon très précise. Il faut passer par plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme: la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, La propriété de gonflement, le pH, le pH de point de charge nulle.

### ➤ La capacité d'échange cationique

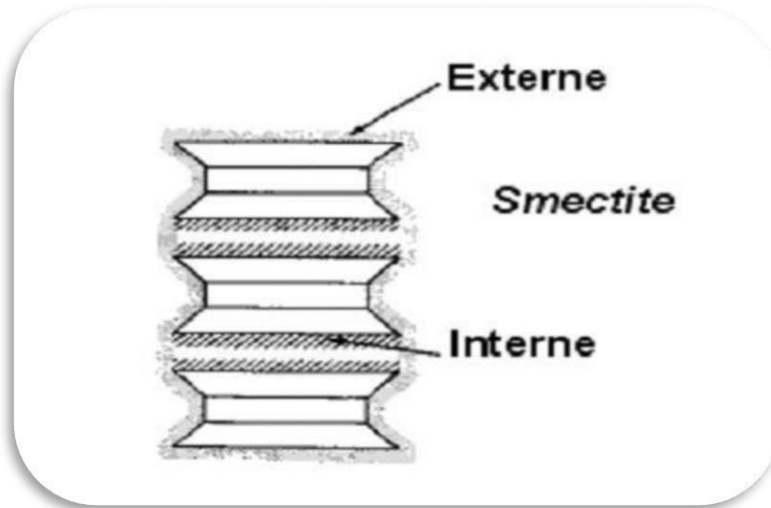
La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations correspondants au nombre de cations monovalents, donc il est possible d'occuper les sites négatives de 100 grammes d'argile par les cations compensateurs. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Comme il apparait dans la plus part des publications. En générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 120 meq / 100 gramme. Le tableau II.3 présente la C.E.C de quelques argile

**Tableau II.3 :** Capacité d'échange cationique de quelques argiles. <sup>[61]</sup>

Argile	C.E.C (meq / 100g d'argile)
Kaolinite	5-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Chlorite	10-40

### ➤ La surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules<sup>[62]</sup>. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. Les propriétés principales des argiles sont contrôlées par leur surface externe et interne. La surface 23 totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire <sup>[63]</sup>. Les montmorillonites possèdent une surface très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement de montmorillonites. <sup>[64]</sup>



**Figure II.9:** Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe.

### ➤ La densité de charge spécifique

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nano-composites très importante. Pour réaliser des nano-composites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'attitude au gonflement des montmorillonites. C'est pour cette raison qu'on travaille souvent sur ces matériaux. Nous allons maintenant exposer en détail ces propriétés et les facteurs qui peuvent les modifier.

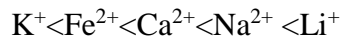
### ➤ La propriété de gonflement

La propriété de gonfler en présence de l'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, la nature des cations compensateurs joue un rôle important sur le gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés,

## CHARITRE II : LES ARGILES

---

plus le gonflement est important. Le gonflement croit dans l'ordre des cations suivant :



La propriété de gonflement a un lien direct avec la CEC. Le gonflement passe tout d'abord par la présence des cations compensateurs, donc une valeur de CEC non nulle. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les montmorillonites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement.

### ➤ Le pH

Le pH des suspensions de bentonite est un indicateur de la présence des cations échangeables. Le pH des bentonites sodiques varie entre 8,5 et 10,5 tandis que celui des bentonites calciques est inférieur à 8,5 [65]

### ➤ Le pH de point de charge nulle

Le pH au point de charge nulle (pHPCN) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. [66]

# Chapitre III

## Les colorants

### III .Les Colorants

#### III.1.Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels <sup>[67,68]</sup>. Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes.

#### III.2.Définition

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui interagit avec le support sur lequel il est fixé et le colore durablement. Il se caractérise par sa capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre de la lumière visible (380-750nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde <sup>[69]</sup>. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage qui facilitent son utilisation. L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

- La résistance à l'abrasion.
- La stabilité photolytique des couleurs.
- La résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

### III.3. classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). ces colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, peryléne, etc).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système P, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau III.1. <sup>[70]</sup>

La classification des colorants peut être faite sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. <sup>[71,72]</sup>

#### III.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau III.1).

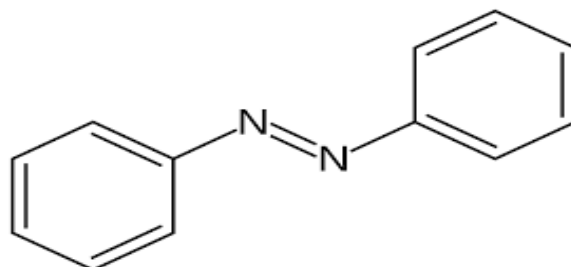
## CHAPITRE III : LES COLORANTS

**Tableau III.1:** Principaux chromophores et auxochromes. <sup>[73]</sup>

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

### III.3.1.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants. <sup>[74]</sup>



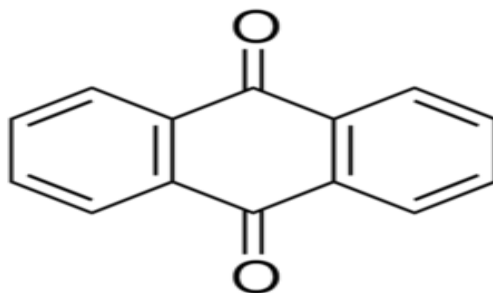
**Figure III.1:** Modèle de colorant azoïque.

### III.3.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaune et rouge. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires. Ils

## CHAPITRE III : LES COLORANTS

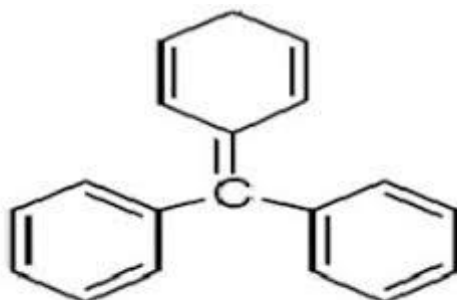
constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone (figure III.2) qui présente le groupe chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène ; cela veut dire que le chromogène est l'arrangement complet d'atome qui donne naissance à la couleur observée. <sup>[75]</sup>



**Figure III.2:** Modèle de colorant anthraquinone.

### III.3.1.3. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est conjugué avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée. <sup>[76]</sup>



**Figure III.3:** Modèle de colorant triphénylméthane

### III.3.1.4. Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile impression. [77,78]

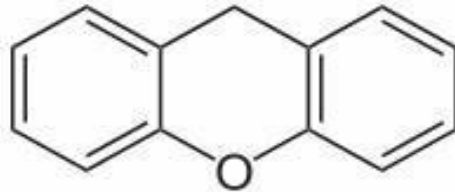


Figure III.4: Modèle de colorant xanthène.

### III.3.1.5. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales. [79]

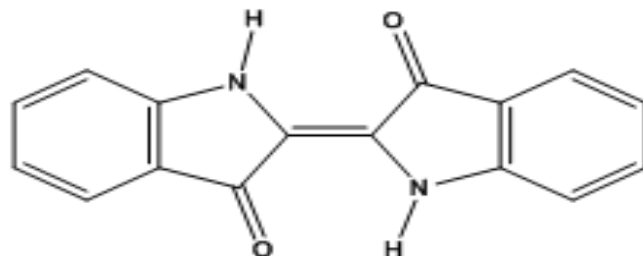
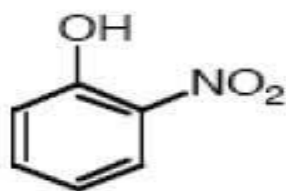


Figure III.5 : Modèle de colorant indigoïdes.

### III.3.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

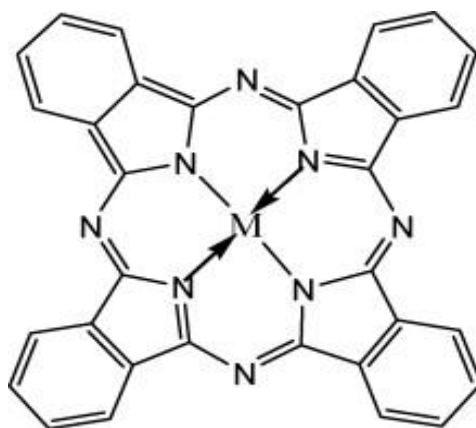
Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés)



**Figure III.6 :** Modèle de colorant nitrés et nitrosés.

### III.3.1.7. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Zn, Cu, Ni, Co, Pt, etc.)



**Figure III.7:** Modèle de colorant phtalocyanines.

### III.3.1.8. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore.

### III.3.2. Classification selon la méthode d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses

## CHAPITRE III : LES COLORANTS

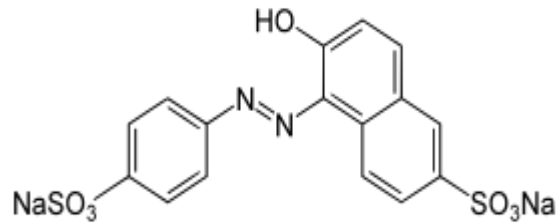
fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le tableau III.2 on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

**Tableau III.2:** Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile<sup>[80]</sup>

Classe De Colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

### III.3.2 .1. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. 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 amino des fibres textiles<sup>[81]</sup>. La figure III.8 donne un exemple de colorant acide.



**Figure III.8:** Colorant Rouge acide.

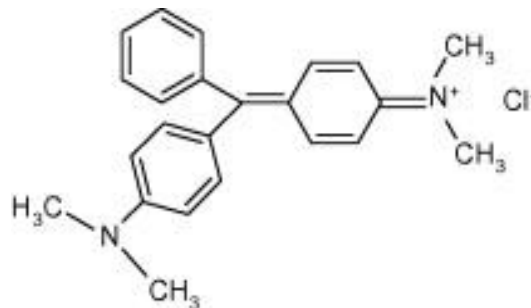
### III.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison Van Der Waals. Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques. La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme

$\text{ArN}^+ \text{RX}^-$ , avec  $\text{R}^-$  radical alkyl,  $\text{X} = \text{Cl}^-$  ou  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$

Ar : radical phényle. <sup>[82]</sup>

La figure III.9 donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.



**Figure III. 9:** Vert basique.

### III.3.2.3. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides.

Ces colorants ont les structures suivantes :

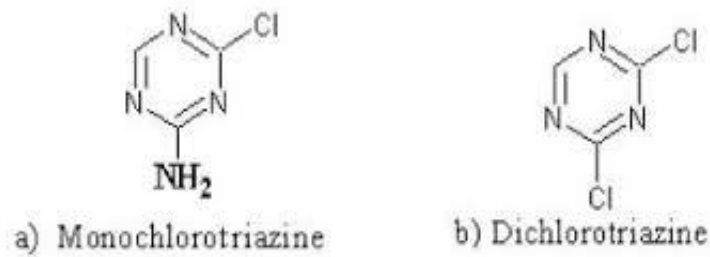


Figure III.10: Les groupes réactifs du colorant réactif.

### III.3.2.4. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. <sup>[83]</sup>

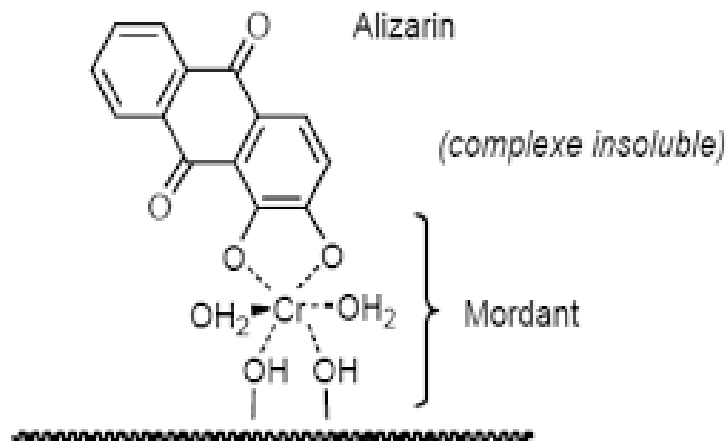


Figure III.11: Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

### III.3.2.5. Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $R-SO_3Na$ ), ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, la viscosse, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes. <sup>[84]</sup>

### III.3.2.6. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'antraquinone qui s'appliquent à basses températures ( $30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$ ). [85]

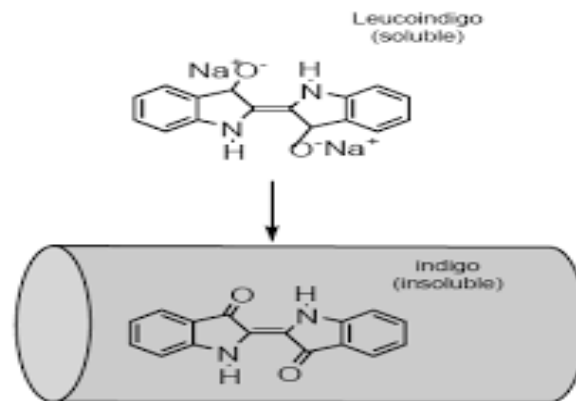


Figure III.12: Colorant de cuve.

### III.3.2.7. Les 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.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). [86]

## III.4. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [87] :

- ✚ Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- ✚ Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- ✚ Teinture du cuir et des fourrures ;
- ✚ Teinture du papier et du parchemin ;
- ✚ Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;

- ✚ Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- ✚ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- ✚ Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- ✚ Préparation des encres ;
- ✚ Colorations des denrées alimentaires ;
- ✚ Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### III. 5. Aspect toxicologique

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

#### III.5.1.Toxicité et impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. <sup>[88]</sup>

#### III.5.2.Toxicité sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. <sup>[89]</sup>

### III.6. Aperçu sur le colorant utilisé dans notre étude\* Rouge Congo\*



#### III.6.1. Historique

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleuissait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important. <sup>[90]</sup>

#### III.6.2. Structure du rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. <sup>[91]</sup>

#### III.6.3. Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc, néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile. <sup>[92]</sup>

### III.6.4. Toxicité

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- est toxique par contact avec la peau ;
- provoque des brûlures ;
- est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ).

# Chapitre IV

## partie expérimentale

### Introduction

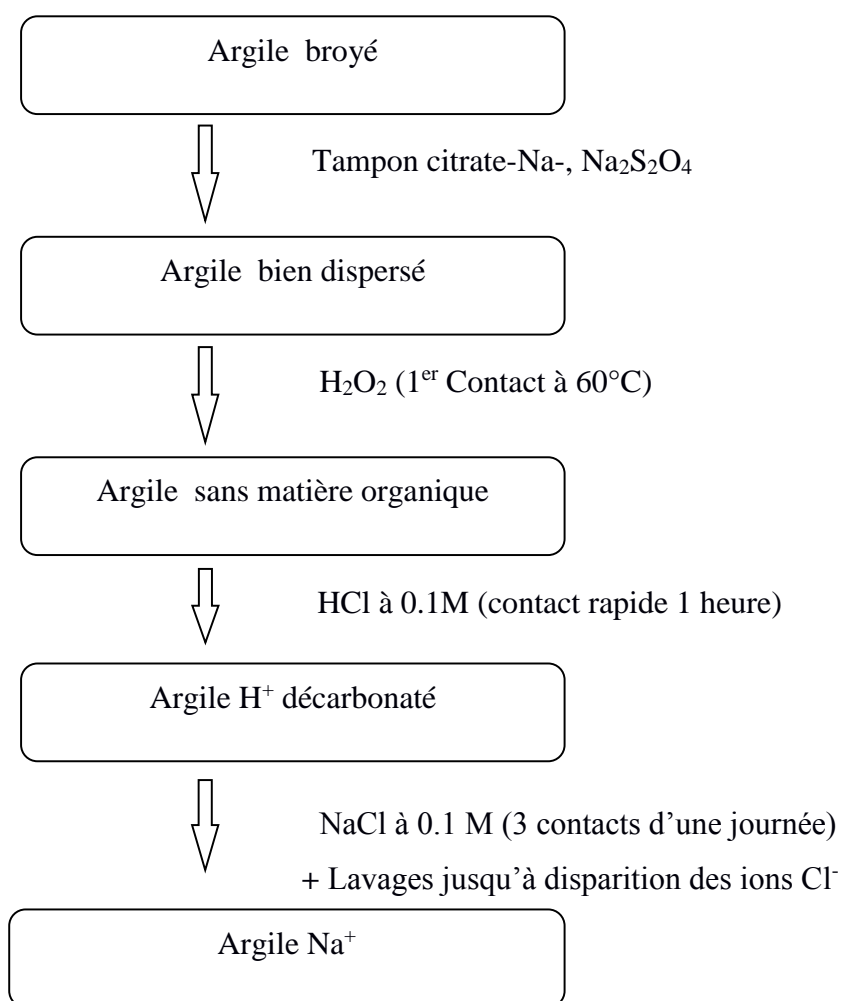
Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de part de leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants et compris les colorants. Dans notre travail la préparation d'une argile sodique nous permettra de faire une étude comparative sur l'adsorption de rouge de Congo sur argile sodique préparée.

### VI.1.Préparation de l'argile sodique

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot d'argile provenant du gisement de Ain M'lila (Om Bouaghi-Algérie).

Le traitement préliminaire de l'argile naturelle par homo-ionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ), qui correspondent à l'argile sodique.

La modification de l'argile permet l'élimination des matières organiques et les phases cristallines présentes. Elle a été réalisée suivant le mode opératoire décrit ci- dessous :



**Figure VI. 1:** Schéma de purification de l'argile [Robert et al, 1973]

### VI.2. Colorant utilisé

Le colorant d'étude est le rouge de Congo (RC), un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, de formule brute chimique C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>, de masse molaire 696,7 g/mol. La formule structurale de la molécule est portée dans( la figure VI.2). Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Une étude de son spectre UV visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 750 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type UV-1700 phamaspecShimadzu, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance,  $\lambda_{\max} = 500$  nm.

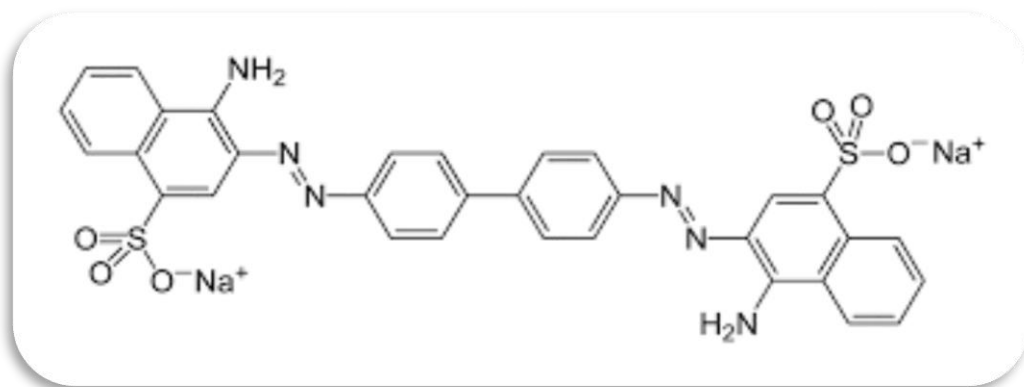


Figure VI.2: Molécules de Rouge de Congo

### VI.3. Adsorption de Rouge de Congo (RC) sur argile

#### VI.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère de RC à 50 mg/L, nous avons préparé les solutions standards de concentrations de  $1.10^{-6}$  à  $9.10^{-6}$  mol/L. Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 500 nm et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons. A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (figure VI.3) L'allure de cette courbe semble être satisfaisante et la valeur du coefficient  $R^2$  est très proche de l'unité (0.999) ce qui indique une bonne corrélation.

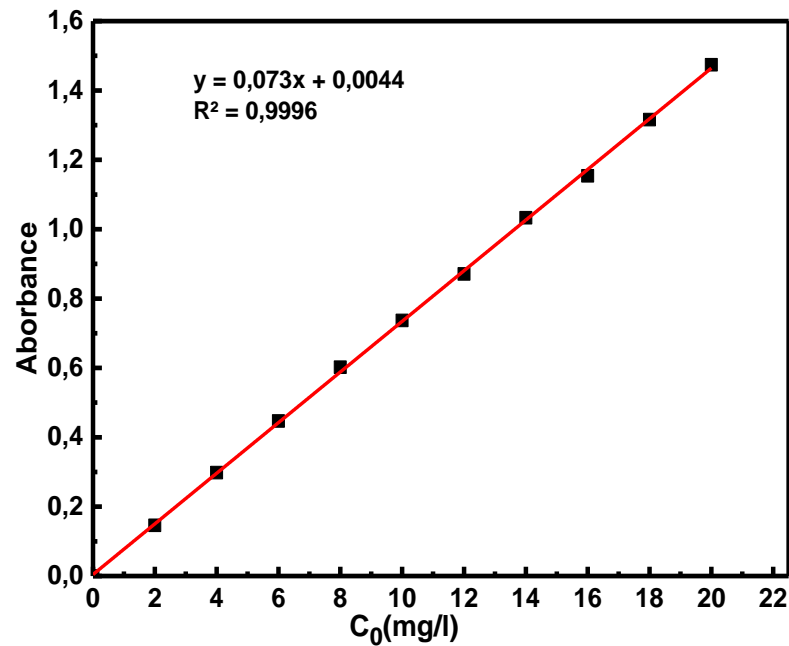


Figure VI.3: Courbe d'étalonnage de RC

### VI.3.2. Isotherme d'adsorption

On s'intéresse à l'adsorption de rouge de Congo (RC) par argile sodique. Une série de solution de différentes concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère de rouge de Congo par dissolution d'une masse de 50mg dans un litre d'eau distillée.

Un volume de 50ml de solution de ces différentes concentrations variant ( $1.10^{-6}$  à  $9.10^{-6}$  mol/L) est mis en contact avec 0.3g de solide. L'agitation est maintenue pendant 30minutes à température ambiante ( $\cong 25^{\circ}\text{C}$ ). La solution est centrifugée à 4000 tours/mn pendant 15 minutes. La quantité de RC restant dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie à 500 nm.

Les quantités adsorbées ont été par la suite calculées par la méthode de restes:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où:

$C_0$ ,  $C_e$ : concentration initiale et d'équilibre de RC en [mg/L].

$q_{ads}$ : quantité adsorbée en [mg/g].

$V$ : volume de la solution de RC en [L].

$m$ : masse de solide en [g].

Le tracé de  $q_{ads} = f(C_e)$  représente l'isotherme d'adsorption.

### VI.4.Résultats et discussion

L'isotherme d'adsorption de RC à 25 ° C sur l'argile (figure VI.4) présente une forme typique des isothermes d'adsorption sur l'argile étudiés ailleurs [93], elle correspondant au type L [94]. L'isotherme révèle une adsorption progressive à faibles concentrations ( $C_e < 2$  mol/L), pour atteindre 0.44 mg/g au plateau de saturation de la surface, Ces isothermes montrent une adsorption rapide au début puis elle est devenue plus difficile lorsque tous les sites actifs de l'adsorbant sont remplis.

La figure.5 représente le taux d'élimination de RC en fonction de la concentration à l'équilibre, l'examen de cette courbe montre clairement l'efficacité de l'argile vis-à-vis de l'adsorption de RC et que 85% de ce dernier est éliminé.

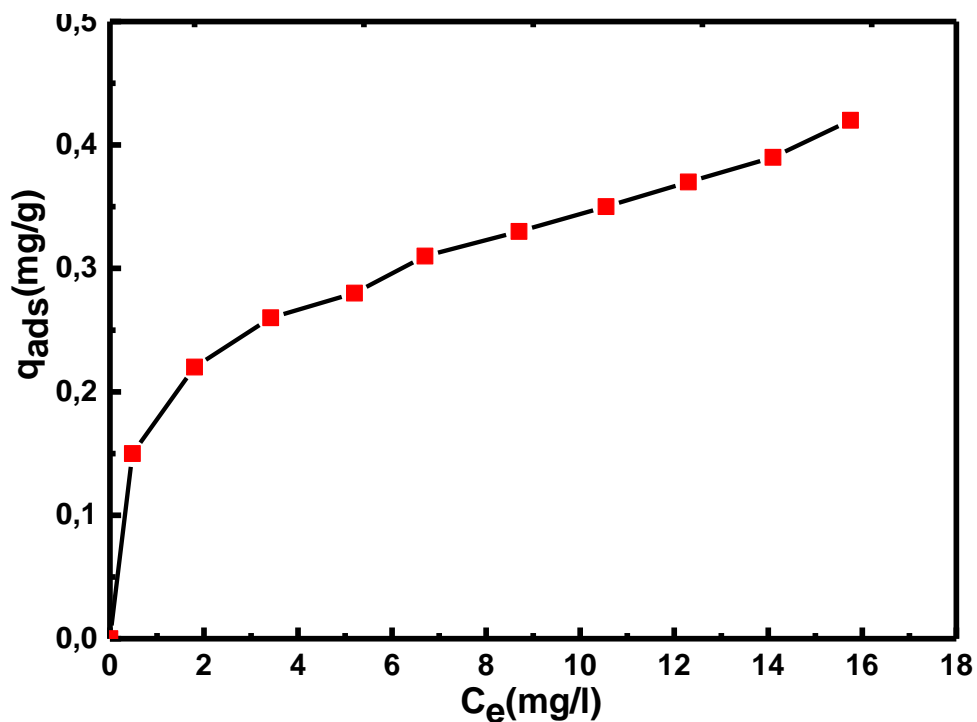


Figure VI.4 : Isotherme d'adsorption de RC sur argile à 25°C

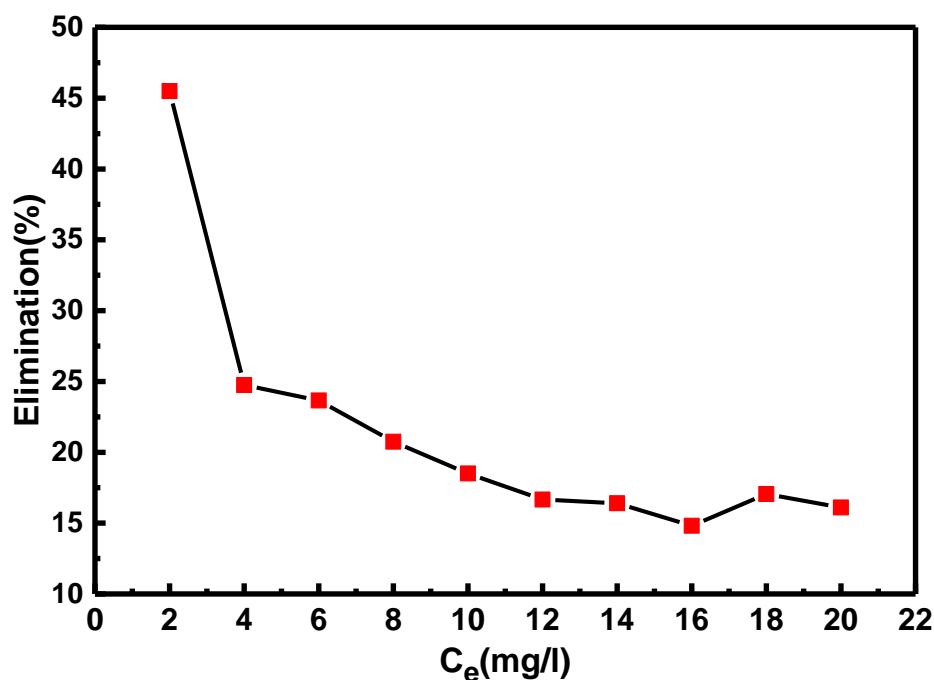


Figure VI.5 : Taux d'élimination de RC sur argile à 25°C

### VI.5. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur l'argile est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse à laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbat et dans le fluide, mais aussi sur les interactions adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. La cinétique est généralement fonction de la température. <sup>[95]</sup>

Les différents résultats obtenus sous forme de courbes  $Q = f(t)$ , (figure.6), (la quantité de RC adsorbé en fonction du temps), montre que l'équilibre est rapidement atteint en une heure environ.

La forme de ces courbes représentant la cinétique d'adsorption du RC sur l'argile dans le milieu aqueux montre que le comportement d'adsorption peut être distingué en deux parties:

## CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

(i) La première partie révèle une adsorption rapide pour des taux d'adsorption de l'ordre de 96,63%.

(ii) Le second se présente sous la forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il existe un pseudo-équilibre entre les taux d'adsorption et de désorption et la cinétique d'adsorption devient relativement plus lente. Pour les tests d'adsorption suivants, un temps de contact de 24 heures est choisi comme le temps pour lequel le pseudo équilibre est censé avoir déjà été atteint.

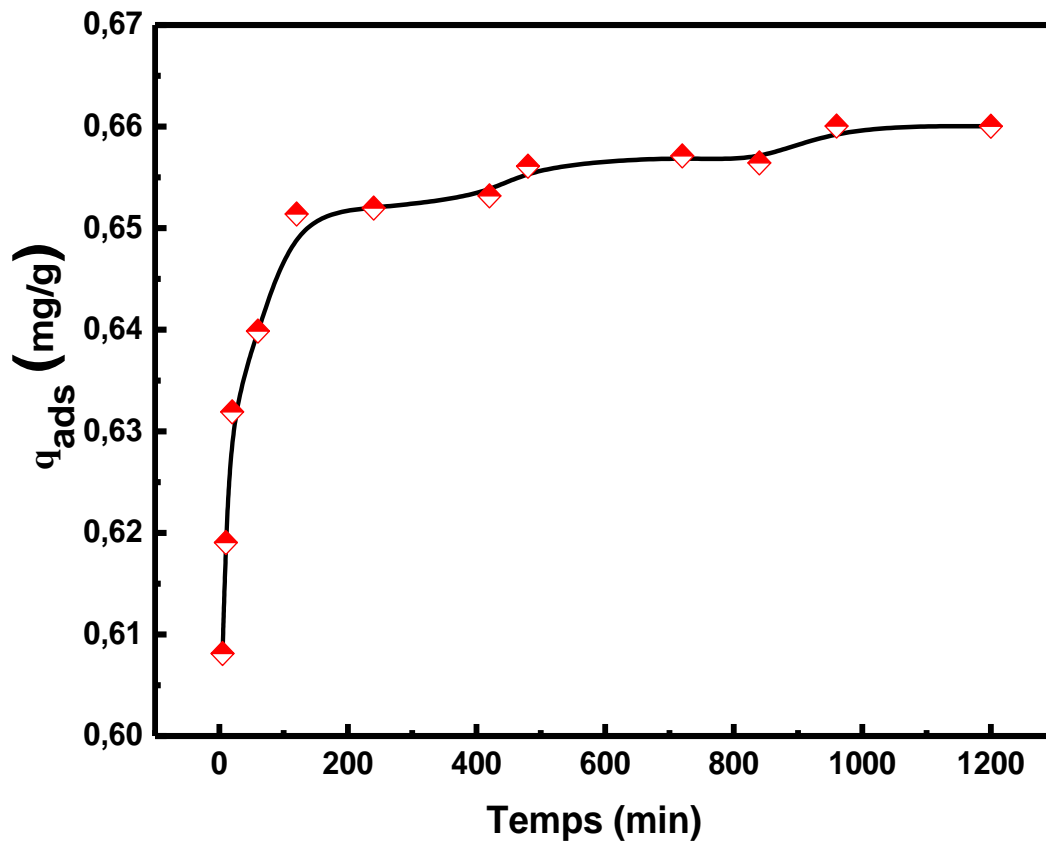


Figure VI.6: Cinétique d'adsorption de RC sur argile sodique sur argile sodique

### VI.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du RC a été étudiée par deux modèles, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre [96] et le pseudo-second ordre. [97] Les équations de taux du premier ordre et du pseudo-deuxième ordre peuvent être écrites comme des équations comme: [98]

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2)$$

$$\left(\frac{t}{q}\right) = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (3)$$

où  $q$  et  $q_e$  (tous deux en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) sont les quantités de RC adsorbées à tout moment ( $t$ ) et à l'équilibre respectivement,  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption du modèle de premier ordre (figure VI.7) de Lagergren et  $k_2$  est l'adsorption constante de vitesse du modèle de pseudo-second ordre (figure VI.8). La forme linéaire de ces modèles et leurs paramètres calculés sont répertoriés dans le tableau.1. Le modèle pseudo-second ordre décrit bien le processus d'adsorption du RC par l'argile sodique. Cela a été confirmé par le coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,999$ ). De plus, la valeur de  $q_e$  calculée à partir du pseudo modèle de second ordre est plus cohérente avec la valeur expérimentale de  $q$ , que celle calculée à partir du pseudo modèle de premier ordre (figure VI.7).

Cela indique que le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre correspond mieux aux données pour l'adsorption de RC sur notre argile.

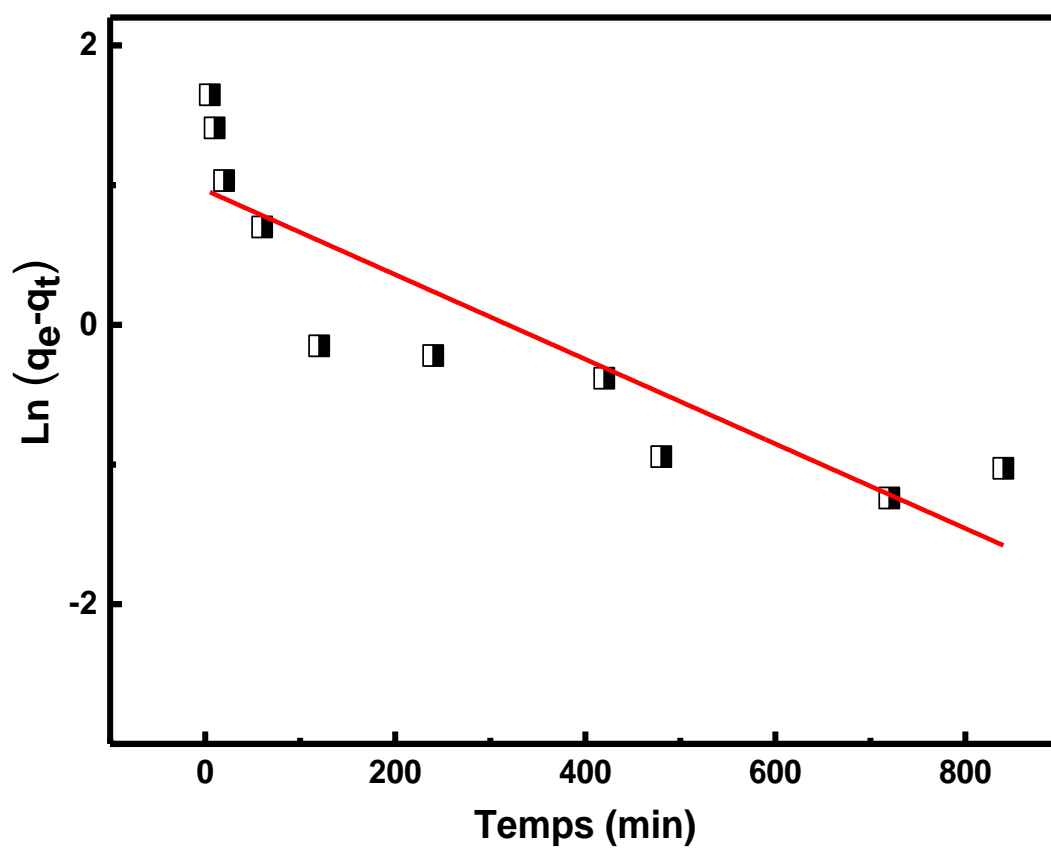
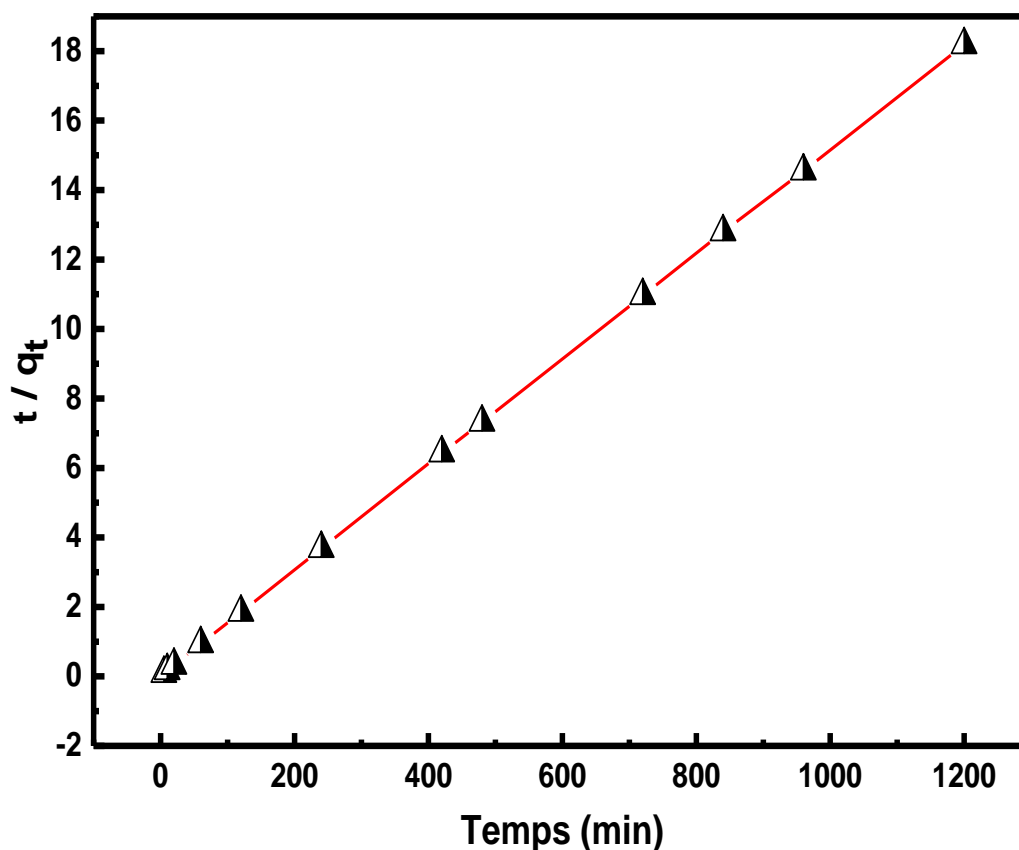


Figure VI.7 : Modèle du pseudo-premier ordre de l'adsorption de RC sur l'argile sodique.



**Figure VI.8 :** Modèle du pseudo-second ordre de l'adsorption de RC sur l'argile sodique.

**Tableau VI.1:** Paramètres des modèles de la cinétiques d'adsorption de RC

Modèles de la cinétique d'adsorption	Paramètres	Valeurs	R <sup>2</sup>
Pseudo-premier ordre	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.003	0.795
	q <sub>e</sub> (m/g)	2.624	
Pseudo-second ordre	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.051	0.999
	q <sub>e</sub> (mg/g)	0.435	

### **VI.7.Linéarisation des isothermes d'adsorption**

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, de Freundlich et Langmuir-Freundlich (Sips); qui permettent par régression linéaires d'obtenir

Les valeurs des constantes ( $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $n$ ,  $K_F$ ) afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

### VI.7.1. Modélisation de Langmuir

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

$Q_{ads}$  : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

$K_L$  : Constante de Langmuir

L'isotherme de Langmuir tracée (figure.9), a permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes  $K_L$ , et  $q_m$  (tableau VI.2).

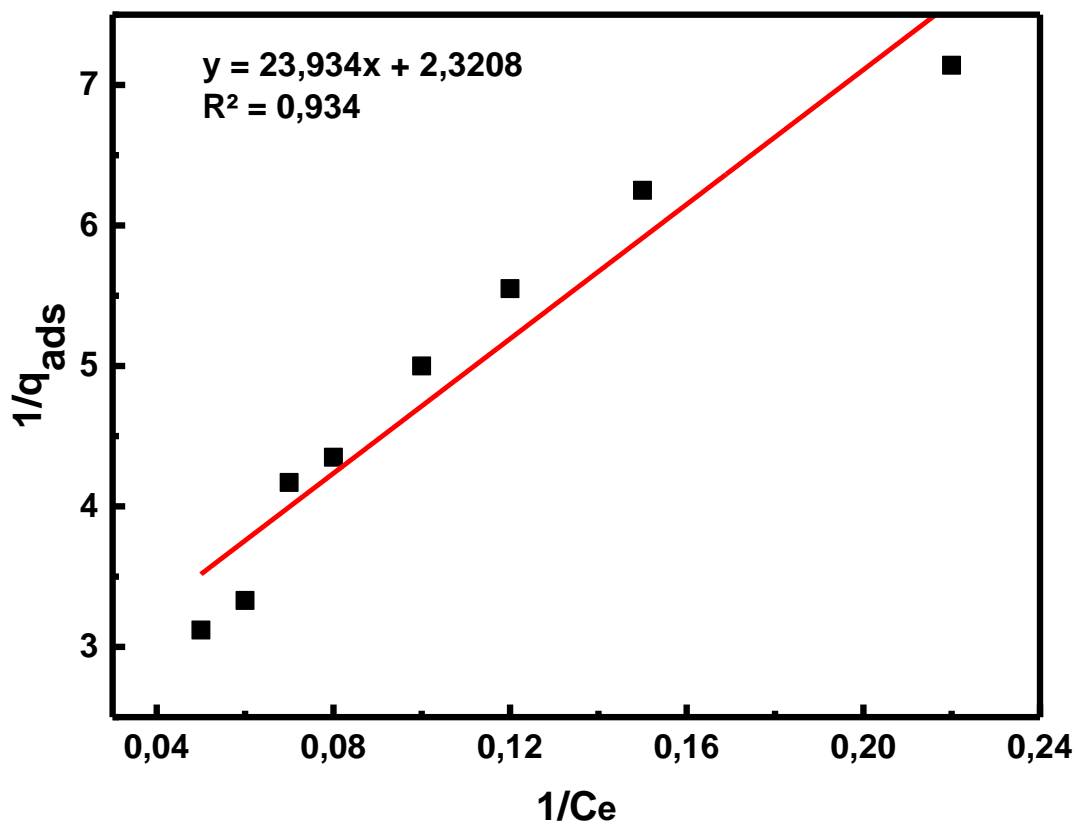


Figure VI.9: Isotherme de Langmuir à 25°C

### VI.7.2. Modélisation de Freundlich

L'équation de Freundlich est linéarisable de la manière suivante :

$$\ln Q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F \quad (5)$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich  $K_F$  et  $1/n$ .

$K_F$  : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$  : constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

### VI.7.3. Modélisation de Langmuir-Freundlich

Le modèle d'isotherme Sips est obtenu en introduisant une expression de loi de puissance de l'isotherme de Freundlich dans l'isotherme de Langmuir. [99] La forme non linéarisée du modèle d'isotherme Sips peut être donnée comme suit:

$$q_e = \frac{q_m k_s C_e^n}{1 + k_s C_e^n} \quad (6)$$

Où  $q_m$ , (mg/g) est l'adsorption maximale de RC,  $K_s$  (g/mg) est la constante d'isotherme Sips  $n$  est la constante empirique. Les valeurs de  $K_s$ ,  $q_m$  et  $n$  peuvent être obtenues par la méthode de régression non linéaire.

### VI.8. Résultats et discussion

Selon les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  (inférieurs à 1), on peut observer que les données expérimentales d'adsorption à l'équilibre de l'adsorption de RC sur l'argile sodique sont bien décrites par les trois modèles d'adsorption.

Les résultats de la quantité adsorbée maximale déterminée par la modélisation selon Langmuir (tableau VI.1) est conforme au résultat expérimental trouvé, ce qui nous mène à induire que les isothermes obéissent à la modélisation de Langmuir (adsorption monocouche). L'isotherme de Freundlich représenté sur la (figure VI.10), a permis d'obtenir, les valeurs des constantes  $K_F$ , et  $1/n$ , regroupées dans (le tableau VI.2), montre que les valeurs de  $K_F$  et  $1/n$  sont conformes aux résultats trouvés.  $0.1 < 1/n < 1.0$  ceci indique que l'adsorption

## CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

de RC est plutôt favorable et qu'il y'a une affinité entre adsorbant et adsorbat, et que cette adsorption est plus importante aux faibles concentrations.

Les données expérimentales d'adsorption et ses valeurs prédites par le modèle Langmuir Freundlich(Sips) sont présentées sur la( figure VI.11), les paramètre  $K_s$ ,  $n$  sont inférieures à 1. Selon le modèle d'isotherme Sips, la capacité d'adsorption maximale prévue de RC est similaire à la quantité d'adsorption expérimentale.

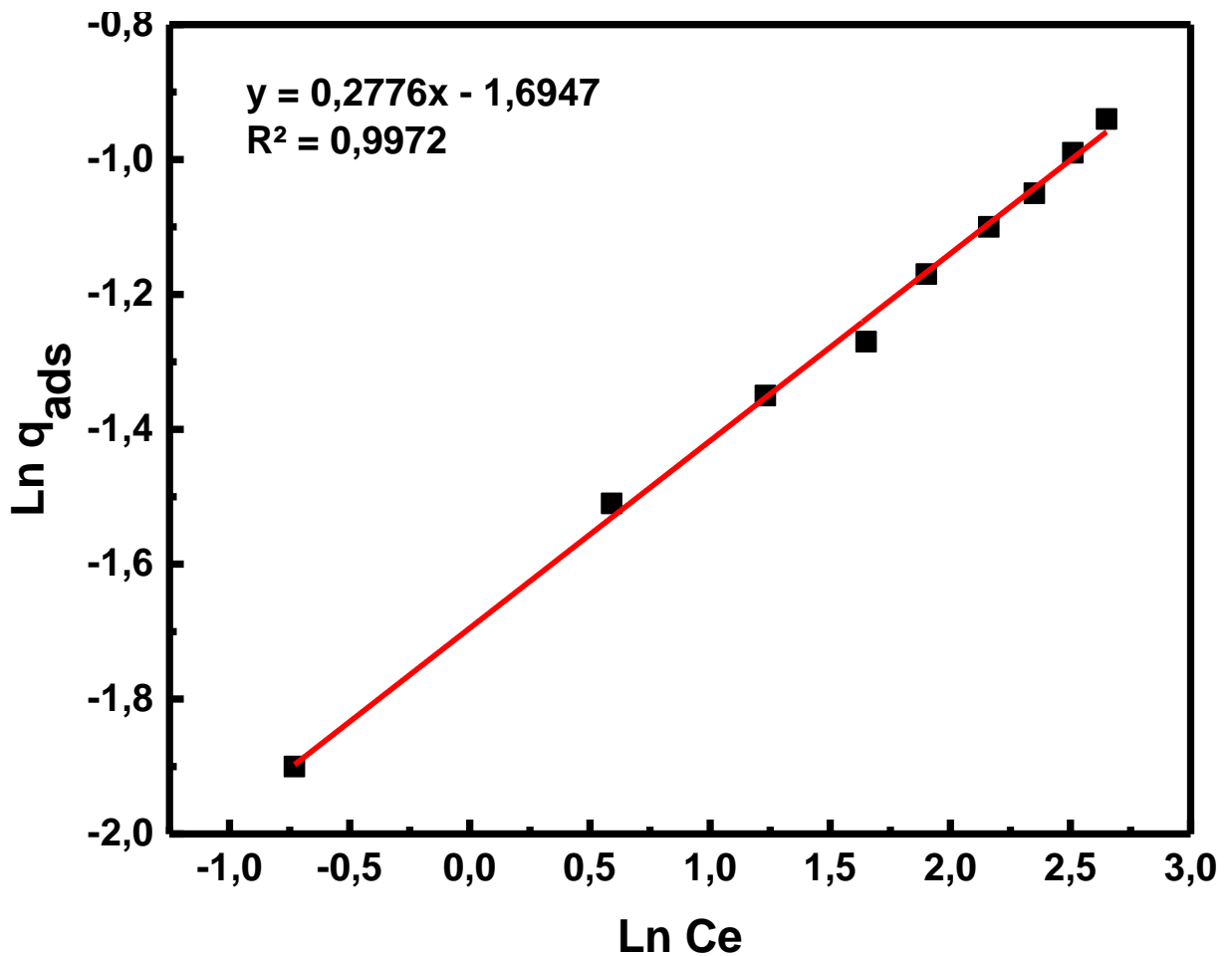


Figure VI.10: Isotherme de Freundlich à 25°C

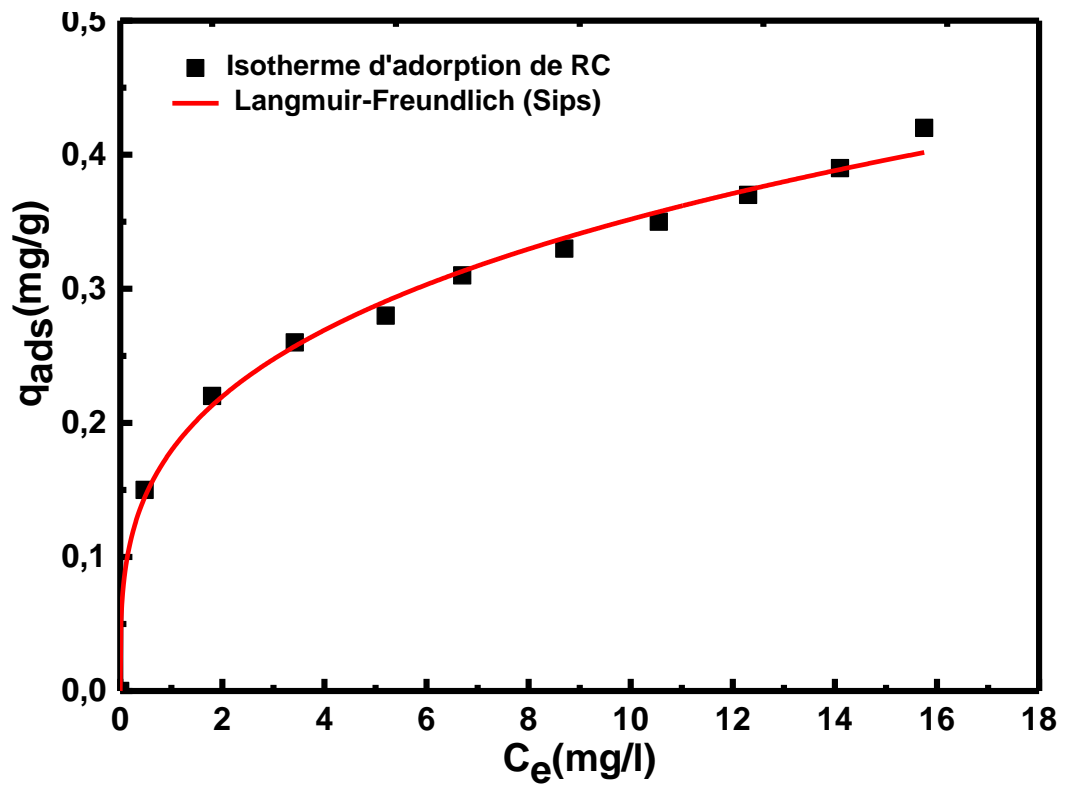


Figure VI.11: Isotherme de Langmuir- Freundlich (Sips) à 25°C

Tableau VI.2: Valeurs des constantes selon Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich(Sips) pour l'adsorption de RC

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Sips			
$K_L$	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$	$K_s$	$n$	$q_m$ (mg/g)	$R^2$
0.097	0.43	0.93	2.72	0.277	0.99	0.006	0.295	0.46	0.99

conclusion

## Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de rouge Congo (RC) par adsorption sur un adsorbant naturel ; l'argile. En première partie, nous avons présenté les propriétés chimiques des colorants, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des différents type de colorants qui s'expriment essentiellement au niveau cutané, respiratoire et même immunologique.

Ensuite, nous avons présenté le procédé d'adsorption ainsi que les modèles thermodynamiques (Langmuir , Freundlich, ...) utilisés pour décrire ce phénomène.

En travaillant sur l'adsorption de RC à 25°C avec une masse de 0,3 g d'argile pendant 30 minutes , nous a permis de tracer une isotherme d'adsorption de type Langmuir, indiquant la formation d'une monocouche de molécules de RC sur la surface de solide.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir et Sips. Les valeurs des constantes de Langmuir et Sips ont confirmées que l'isothermes trouvée obéit à ce modèle, tandis que celles de Freundlich indiquent une affinité entre la surface de solide et le RC , et que cette adsorption est plutôt de type physique.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre correspond mieux aux données pour l'adsorption de RC sur notre argile.

# Bibliographie

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [2] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [3] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [4] E. EDELINE, l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, CEBOC, 2<sup>ème</sup> édition, 1992. Chapitre 9.
- [5] Derafa. G « synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques », mémoire de magister, Université ferhat abbas-setif-1, 2014.
- [6] Jean Cos. Et Guy sanglera. « Cours pratiques de mécanique des sols ». 3<sup>ème</sup> édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X, 1981.
- [7] M .Abbas. «Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux», Thèse de Doctorat Université M'Hamed Bougara Boumerdes. P. (205), (2015).
- [8] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de Café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi - Merbah Ouargla, 16/06/2012
- [9] W.J. Weber; B.M. Vanvliet; Conventional purification water process in particular to remove dissolved; Ed: I.H. Suffet; M.J. Mc Guirel; 55 (1998) 80-115.
- [10] D.Flor; K.E.Wetterhahn; Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity; Lif Chemi Reports; 7 (1989) 169-244.
- [11] A. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta.(2007). Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, Hazardous Materials, 147, 2007, P 155-166.
- [12] L-M. Sun, F. Meunier. Adsorption. Aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, J 2730, 2003.
- [13] S. Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances|| Handler», Vol. 24, 1-39, (1898).
- [14] Y.S. Ho; G. McKay., « —Kinetic model for lead (II) sorption onto peat|| Adsorp». Sci. Technol., 16, 1-39, (1998).
- [15] Y.S. Ho, « —Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». Water. Res.40, 119-125, (2006).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [16] D.LEINEKUGEL-LE-COCQ (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon.
- [17] BELBACHIR Ihssan. Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds. thèse de Doctorat , UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM.
- [18] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquidesolide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [19] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [20] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquidesolide», Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [21] BEKAKRA Khaoula. Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur charbon actif. . Thèse de Master. Université Echahid Hamma Lakhdar.El Oued.
- [22] I. Langmuir., «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», Journal Am. Chem. Soc, V 40, 1361-1403, (1918).
- [23] H.M. Freundlich., «Over the adsorption in solution», J. Phy. Chem, V 57, 385-470, (1906).
- [24] R.J.NEWCORNBE, R.M. Wrichett, J. MWILSON, A. Adenaro; manipulation de chimiephysique,traduction française par S.Coubert, 1964.
- [25] R.PAPIN.C ; Lorrain technique d'ingénieur ; J2730.
- [26] Derroueche, T. F « décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales », mémoire de magister, Université M'hamed Bougara - Boumerdès, 2007.
- [27] Boulkrah. H « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de Magister, Université du 20 août 1955, Skikda, 2008.
- [28] I. Salam, T. J. Bandor; Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon; journal of colloid and interface science; 264(2005)37-312.
- [29] Jella. D, Amar. M, Abbas. Y « Etude des propriétés adsorptives dicitionées par la méthode en batch chromatographique en phase gazeuse », mémoire d'ingénieur d'état, ENP, 1995.
- [30] Amrouche. D, Drouiche. A « Adsorption des acides humiques par une bentonite

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Algérienne », mémoire d'ingénieur d'état, Université de Blida, 1996.
- [31] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [32] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2014.
- [33] P. Chavanne, 200 remèdes à l'argile, éditions First, dépôt légal : aout 2011, ISBN : 978-2-7540-3136-3.
- [34] L. Amirouche. (2011) Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de Magister. Tizi-Ouzou.
- [35] M.Harrat. (2007) Contribution à l'amélioration du de Fabrication de la céramique. Etude sur site : unité Mergheb céramique de Touggourt. Mémoire de magister. Ouargla.
- [36] N. Oubagha. (2011) Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.
- [37] Z. Belmri, (2008) Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de Kaolin DD et KT2. Mémoire magister, Constantine.
- [38] Marty Nicolas; modélisation couplée (transport-réaction) des interactions fluides-argiles et leurs effets en retour sur les propriétés physique de barrière ouvragées en bentonite ; thèse de doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg, 2006.
- [39] Bentaiba. F, «Optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photo catalytique de certains colorants synthétique dans l'eau», mémoire magister, Université de Blida, Algérie, 2008
- [40] S. Caillère, S. Henine, M. Rautureau; Minéralogie des argiles; Tome 1, Edition Masson (1982).
- [41] BRIGATTI M.F., GALAU E., THENG B.K.G., « Structures and mineralogy of clay minerals », Chapter 2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [42] Benatallah. L, « Préparation et caractérisation d'une argile pontée au chrome », mémoire de magister, Université de Blida, Algérie, 2008.
- [43] Merrouche. N, Lahmar A.F, Étude théorique et expérimentale des kaolins (Étude par DFT), Mémoire de Master, Université Bejaia 2014-2015.
- [44] KOMADEL P., MADEJOVA J., « Acid Activation of Clay Minerals », Chapter 10.1

## BIBLIOGRAPHIE

---

- in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [45] WYPYCH F., GUNDAPPA SATYANARAYANA K., « Clay Surfaces Fundamentals and Applications », Ed Elsevier (2004).
- [46] HELLER-KALLAI L., « Thermally Modified Clay Minerals », Chapter 10.2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [47] VILLIERAS F., « Etudes des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy (1993).
- [48] EMMERICH K., THULE MADSEN F., GUENTER KAHR G., « Dehydroxylation Behavior of Heat-Treated and Steam-Treated Homoionic Cis-Vacant Montmorillonite », *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 591 – 604.
- [49] BRINDLEY G. W., LEMAITRE J., « Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals », In: Newman, A. C. D. (Ed.), *Chemistry of clays and clay minerals*, Monograph N°6. Mineralogical Society, London (1987).
- [50] SARIKAYA Y., ONAL M., BARAN B., ALEMDAROGLU T., « The effect of thermal treatment on some of the physicochemical properties of a bentonite », *Clays and Clay Minerals* 18 (2000) 557 – 562.
- [51] ZHAO Z., TANG T., QIN Y., HUANG B., « Relationship between the continually expanded interlayer distance of layered silicates and excess intercalation of cationic surfactants », *Langmuir* 19 (2003) 9260 – 9265.
- [52] VAIA R. A., ISHII H., GIANNELIS E. P., « Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates », *Chemistry of Materials* 5 (1993) 1694 – 1696.
- [53] Guesmia. G « l'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite », mémoire de master, Université Mohamed Khider- Biskra, 2015.
- [54] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. «Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées» : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris, (2007).
- [55] Amirouche. L, « Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.
- [56] N. Bougdah., «Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite», Thèse d' Université 20 Août 55, Skikda, pp 30-32, (2007).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [57] Mouaziz.S, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium – Application à l’adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [58] k.Tizaoui, « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Alger», Mémoire de Magister, Université Abou bekr belkaid - Tlemcen-Algérie, (2013).
- [59] T. Cséri, Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques, Thèse de doctorat, Lyon, France, (1995).
- [60] M. Iben Ghazala, « Saynètes des complexes Organo et inorgano- pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- aglad-Marocaine, (2009).
- [61] B. Velde., Origin and mineralogy of clays, Clays and the environment, Springer, (1995).
- [62] E. Eslinger, D. Peaver., Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM. Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, (1988).
- [63] S. Sakrane., « Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d’or supportées sur argile», Thèse de Magister Université de Ferhat Abbas Stif-1 (ALGERIE), (2014).
- [64] S.Kouloughli, M.Benchikh Lehocine, Etude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides, Sciences et Technologie B-N°25, 34-42, juin (2007).
- [65] I. Tchakala? L. Moctar Bawa, G.Djaneye-Boundjou, K.S.Doni et P.Aambo, Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(1): 461-478, (2012).
- [66] WWW.ULG.ac.be / Urap /cours / Argiles – Chap. 09 PDF.
- [67] N. Oubagha. (2011) Décantation des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.
- [68] N. Barka. (2008) L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Agadir.
- [69] W.Karl W;chimie organique; édition Eyrolles,1981.
- [70] Zanolzki, E.guivarch;traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée’’électro-Fenton’’, application à la minéralisation de colorants synthétiques; thèse de doctorat ; université de Marne-La-Vallée, 2004

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [71] Recueil des normes françaises de textiles ; Code de solidité de teinture et impression ; 4eme Edition: Afnor ; (1985).
- [72] J. Lederer ; Encyclopédie de l'hygiène alimentaire ; Tome 4 ; Edition : Nauwewearts ; S.A. Malone; (1986).
- [73] N. Azbar; T. Yonar; K. Kestioglu; Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colourremoval from a polyester and acetate fiber dyeing effluent ; *Chemosphere*; 55 (2004) 35-43.
- [74] C. Bauer ; P.Jacques ; A.Kalt ; Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub> ; *Journal of Photochemistry and Photobiology A* ; 140 (1) (2001) 87-92.
- [75] R. Perrin ; Scharff ; J. P ; *Chimie industrielle 1* ; Edition : MASSON ; PARIS ; (1993).
- [76] S. Moncada; R.M. Palmer; E.A. Higgs; Nitric oxide: physiology, pathophysiology and pharmacology ; *Pharmacol Rev*; 43 (1991) 109–142.
- [77] W.J. Weber; B.M.Vanvliet; Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase; Ed: I.H.suffet; M.J.Mc guirel; (2010).
- [78] U.K.Tragneg; M.T. Suiclan; Evaluation of surface and film diffusion: Coefficients of carbon adsorption ; *Water Research* ; 23 (1989) 267-273.
- [79] M. Stolte; M. Vieth; *Acta Endosc*; 31 (2) (2001) 125–130.
- [80] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [81] J. Shore; *Colorant and auxiliaries: Organic chemistry and application properties*; 2em Edition; Formerly of BTTO/Shir ley and ICI Dyes (now Dy Star); society of dyers and colourists; Manchester; (1) (2002).
- [82] M. S.Boumaza ; Optimisation et Modélisation de la fabrication du Charbon actif : Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse ; mémoire Magister; Université des Sciences et de la Technologie de H. Boumediene ; (2011).
- [83] J. Levisalles ; B. Castro, P. Caubère ; M. Josefowicz ; *Chimie organique*, 3. composés Organiques complexes ; Editions : Flammarion Sciences; Paris ; (1974)232-235.
- [84] M. Lemonnier ; M. Viguier ; *Les textiles et leur entretien* ; 7ème Edition : Jacques Lanore ; Paris ; (2002) 104-105.
- [85] L. H. Needles; *Textile fibres, dyes, finishes, and processes*; University of Davis

## BIBLIOGRAPHIE

---

California; (1986).

- [86] S. Papic S; N.Koprivanac N; A.L.C.Bozic; Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant; *Color. Technol* ; 116 (2000) 352-358.
- [87] K. Winnacker, L. Küchler, «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5e, 1968, 165-166.
- [88] ALIOUCHE.S. Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique. Mémoire de Magister: Chimie analytique. Constantine: Université Mentouri, Constantine, 2017, p.110.
- [89] BARKA.N. Dégradation photocatalytique des eaux colorantes séparées et en mélange binaire par TiO<sub>2</sub>-supporté. *Sciences & Technologie*, 2008, vol. 27, p. 147-152.
- [90] Abdelwahab, N. A.; Helaly, F. M., Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO<sub>2</sub> coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017, 50, 162-171.
- [91] Nikfar, S.; Jaberidoost, M., Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Academic Press: Oxford, 2014; pp 252-261.
- [92] McKay, G.; Ramprasad, G.; Mowli, P., Desorption and regeneration of dye colours from low cost materials. *Water Research* 1987, 21 (3), 375-377.