



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

Etude comparative de l'adsorption du
colorant organique par des matériaux
composites à base d'argile.

Soutenu le 04/07/2023

Réalisé par :

- ALI LEMOUIES Chaima
- LAZRI Khaoula
- SMALI Djoumana

Encadré par :

M^{me}. LOUNNAS Amel

Année Universitaire 2022- 2023

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant Crystal Violet sur des matériaux adsorbants à base du polymère.

Une étude des paramètres qui influent sur l'amélioration de la capacité de rétention du colorant Crystal violet (concentration initiale, masse et température de la solution) a donné les résultats suivants :

- Le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse des adsorbants d'AR et de CPA jusqu'à $m = 0,25\text{g}$ au-delà de cette masse le rendement diminue ; par contre, la masse optimale de $0,1\text{g}$ est suffisante pour atteindre l'équilibre de chaque adsorbant d'AR-Na et de CPA-Na avec un rendement de $91,15\%$ et $96,65\%$ respectivement.
- Le rendement d'adsorption avec les argiles augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de Crystal violet, par contre le rendement avec le composite CPA-Na diminue jusqu'à $C_0 = 50\text{ mg/l}$ puis le rendement augmente, mais le rendement avec CPA augmente jusqu'à $C_0 = 20\text{ mg/l}$ alors le rendement diminue.
- La température n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant Crystal violet.
- Le modèle de pseudo second ordre est plus adapté que le modèle de pseudo premier ordre.

Mots clés : adsorption, composite, argile, polymère, Crystal violet.

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة امتزاز صبغة الكريستال البنفسجي على مواد ماصة تعتمد على البوليمر. أعطت دراسة العوامل التجريبية التي تؤثر على تحسين قدرة الاحتفاظ بصبغة الكريستال البنفسجي (التركيز الأولي، الكتلة ودرجة حرارة المحلول) النتائج التالية:

يزداد عائد الامتزاز مع زيادة كتلة الممتزات تحت 0.25 g الكتلة غ بعد هذه الكتلة ينخفض العائد؛ من ناحية أخرى، فإن الكتلة المثلى كافية للوصول إلى توازن كل مادة ماصة من هي 0.1 g بعائد 91.15% و 96.63% على التوالي. CPA-NA و AR-NA.

يزداد عائد الامتزاز مع الصلصال مع زيادة التركيز الأولي للكريستال البنفسجي، ومن ناحية أخرى ينخفض العائد بمركبتين CPA-NA و AR-NA 50 mg لتر ثم يزداد، ولكن يزيد العائد مع حتى التركيز 20 mg لتر ثم ينخفض.

درجة الحرارة ليس لها تأثير كبير على كفاءة إزالة صبغة الكريستال البنفسجي. يعتبر نموذج الترتيب الثاني أكثر ملاءمة من نموذج الدرجة الأولى.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، مركب، طين، بوليمر، الكريستال البنفسجي.

Abstract

This work investigates the adsorption of Crystal Violet dye on polymer-based adsorbent materials.

A study of the parameters influencing the enhancement of the retention capacity of Crystal violet dye (initial concentration, mass and solution temperature) yielded the following results : Adsorption yield increases with increasing mass of AR and CPA adsorbents up to $m = 0.25\text{g}$ beyond which yield decreases ; however, the optimum mass of 0.1g is sufficient to achieve equilibrium for each AR-NA and CPA-NA adsorbent with yields of 91.15% and 96.65% respectively.

The adsorption yield with clays increases with increasing initial Crystal violet concentration, on the other hand the yield with the CPA-NA composite decreases up to $C_0 = 50\text{ mg/l}$ then the yield increases, but the yield with CPA increases up to $C_0 = 20\text{ mg/l}$ then the yield decreases.

Temperature has no significant effect on Crystal violet dye removal efficiency.

The pseudo second-order model is more suitable than the pseudo first-order model.

Key words : adsorption, composite, clay, polymer, Crystal violet.

Remerciements



Avant tout, Nous tenons à remercier Allah le tout puissant qui nous a donné la Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

" الحمد لله "

Un remerciement exceptionnel à notre encadrant Mme. LOUNNAS Amel d'avoir accepté la charge de cette mémoire.

Nous remercions très sincèrement les membres du jury qui ont acceptés d'expertiser ce travail.

Nous adressons également nos remerciements à tous mes enseignants qui nous ont donné les bases de la science.

Nous tenons à témoigner notre respect et notre reconnaissance aux membres du Laboratoire Du département de Génie des procédés à l'université de 20 aout 1955 Skikda, pour avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier nos collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation. Nous espérons pouvoir continuer à collaborer avec eux

Nous tenons à remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail de recherche.

Merci à tous.

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui est toujours sacrifié pour me voir réussir : mon cher père **"Laid"**.*

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère **"Noura"**.*

Que dieu vous garde dans son vaste paradis, mes chers parents.

J'implore dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

*A mes chères sœurs **"Nada, Nour El Houda et Salsabile"** et mon frère **"Amer"** , qui n'ont cessé de me conseiller, m'encourager et me soutenir. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A ma chère petite et belle nièce **"Shams"**.*

*A mon frère **"Kossai"**, je souhaitais que tu sois avec moi ce jour-là, partageant ma joie,*

Que Dieu ait pitié de toi, mon amour, et te place parmi les gens du Paradis. Même si tu n'es pas avec nous, j'espère que tu es fière de ta sœur.

A mon grand-père et mes grands-mères, que Dieu leur fasse miséricorde.

A mon grand-père, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

*A tous les cousins, les voisins et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant et surtout **"Khaoula, Amira, Rayane et Chaima"**.*

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

*Sans oublier l'ami de ma vie et mon âme sœur **"Djoumana"** que Dieu la protège et prenne soin d'elle, et lui accorde une vie pleine de bonheur et de réussite.*

ALI LEMOUIES Chaima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail avec grand d'amour, sincérité et fierté:

*A mon cher père **Salah***

*A mon abordable mère **Daouia***

Source de tendresse, noblesse et d'affection. Puisse cette étapes constituer pour vous un motif de satisfaction. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect et mon amour.

*A mes frère **Imad** et **Ayeman***

*A ma sœur **Rihab***

*A mon marie **Hamza**, pour ses soutient moral et leurs conseils précieux tout et long de mes études.*

A mon ange qui attend mon cher fils que Dieu le protège.

*A ma belle-famille, surtout ma belle-mère **Nacira**, en leur souhaitant bonheur et bonne santé.*

*A ma grand-mère la3ziza et tout la famille **Lazri** et **Daas**.*

*A ma chère belle-sœur **Ibtissame**.*

*A mes cousines, **Roumaissa**, **Fairouz** et **Salsabile**.*

*A mes chers Amis, **Chaima**, **Djoumana**, **Rayen**, **Amira**, **Chaima**, **Amina** et **Fairouz**, et tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom*

LAZRI Khaoula

Dédicace

*Dédicace à l'homme et la femme de ma vie, mes chers parents **Wahid** et **Soraya** pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études. J'implore dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.*

*A mes petites chères sœurs **Malak** et **Belkis**.*

*A mon unique frère, mon soutien **Mohamed**.*

*A toute la famille **Smali** et **Bouaita***

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour.

*A mon amie proche et âme sœur **Chaima** pour ses encouragements et son soutien, je lui souhaite une vie pleine de bonheur et de réussite.*

*A mes amies (**Fairouz**, **Khaoula**, **Rayane** et **Amira**).*

A toutes mes collègues de ma promotion (2018-2023).

A toute personne qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail de près ou de loin.

SMALI Djoumana

Liste des tableaux:

Chapitre I

Tableau I.1 : Les principales différences entre les deux types d'adsorption.	5
Tableau I.2 : Les différents types d'adsorbant.	16

Chapitre II

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	23
Tableau II.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.	29

Chapitre III

Tableau III.1: Les groupes de minéraux argileux.	37
Tableau III.2 : Les principales utilisations de l'argile.	39

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Les adsorbants utilisés.	49
Tableau IV.2 : Comparaison de l'efficacité de différents adsorbants.	54
Tableau IV.3 : Constantes de pseudo premier ordre et pseudo second ordre	63

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	3
Figure I.2 : Schéma de l'adsorption physique.	4
Figure I.3 : Classification des isothermes.	8
Figure I.4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.	11
Figure I.5 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.	11
Figure I.6 : Isotherme d'adsorption : modèle de BET.	12
Figure I.7 : Isotherme d'adsorption : modèle de Temkin.	13
Figure I.8 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption.	17

Chapitre II

Figure II.1 : Photo présenter les composés chimiques Benzène Incolore et Nitrobenzène Jaune.	22
Figure II.2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.	23
Figure II.3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.	23
Figure II.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	24
Figure II.5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.	24
Figure II.6 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.	24
Figure II.7 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve.	25
Figure II.8 : Structure moléculaire d'un colorant direct.	26
Figure II.9 : Structure moléculaire d'un colorant mordant.	26

Chapitre III

Figure III.1 : Minéraux argileux.	36
Figure III.2 : La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.	37
Figure III.3 : La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH.	38

Figure III.4 : Schéma récapitulant les types de matrice.	41
Figure III.5 : Schéma récapitulatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites.	44

Chapitre IV

Figure IV.1 : Spectrophotomètre UV-vis Shimadzu uv-1900i.	48
Figure IV.2 : Centrifugeuse CLOO8.	48
Figure IV.3 : Une balance.	49
Figure IV.4 : pH-mètre.	49
Figure IV.5 : Crystal violet.	50
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage.	50
Figure IV.7 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du CV par AR et CPA.	52
Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du CV par AR-Na et CPA-Na.	53
Figure IV.9 : Influence du temps sur le rendement d'adsorption de CV sur AR et CPA.	53
Figure IV.10 : Influence du temps sur le rendement d'adsorption de CV sur AR-Na et CPA-Na.	54
Figure IV.11 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur AR.	55
Figure IV.12 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur CPA.	55
Figure IV.13 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur AR-Na.	56
Figure IV.14 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur CPA-Na.	56
Figure IV.15 : La variation du rendement d'élimination en fonction de la concentration initiale du Crystal Violet.	57
Figure IV.16 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur AR.	58
Figure IV.17 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur CPA.	58
Figure IV.18 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur AR-Na.	58
Figure IV.19 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur CPA-Na.	59
Figure IV.20 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR.	60
Figure IV.21 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA.	60
Figure IV.22 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR-Na.	60
Figure IV.23 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA-Na.	59
Figure IV.24 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR.	62

Figure IV.25 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA.	62
Figure IV.26 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR-Na.	62
Figure IV.27 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA- Na.	63

Liste des abréviations

CV : Crystal violet.

AR : Argile purifié.

AR-Na : Argile purifié sodique.

CPA : Composite (polymère-argile).

CPA-Na : Composite (polymère-argile) sodique.

V : Volume de la solution.

P : Pression.

T : Température.

°C: Unité de température.

m : masse en g.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).

C : Concentration du CV au temps t (mg /l).

C₀: Concentration initiale du CV (mg/l).

q_t: Capacité adsorbée du CV au temps t en (mg/g).

q_e: Capacité adsorbée du CV à l'équilibre (mg/l)

MMC :Métal-matrix composite.

Abs : Absorbance

λ_{max} : Longueur d'onde de la radiation (nm).

min : Minute.

k₁ : Constante de vitesse de réaction d'adsorption de crystal violet de premier ordre.

k₂ : Constante de vitesse de réaction d'adsorption de crystal violet de second ordre.

R% : rendement d'élimination de crystal violet.

R² : Coefficient de corrélation.

t : Temps de dégradation exprimé en min.

PPO : pseudo premier ordre.

PSO : pseudo second ordre.

Sommaire

Résumé
Remerciements
Dédicace
Liste des tableaux
Liste des figures
Liste des abréviations

SOMMAIRE

Introduction Générale 1

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I-1-Historique	2
I-2-Définition d'adsorption	2
I-3-Types d'adsorption	3
I-3-1- Adsorption physique	3
I-3-2- Adsorption chimique	4
I-4-Facteurs influençant l'adsorption	5
I-4-Facteurs influençant l'adsorption	5
I-4-1-Surface spécifique	5
I-4-2-Porosité	5
I.4.3.Polarité	6
I-4-4-Température	6
I-4-5-pH	6
I-4-6-Nature de l'adsorbat	6
I-5-Isothermes d'adsorption	6
I-6- Modélisation des isothermes d'adsorption	9
I-6-1-L'isotherme de Langmuir	9
I-6-2- L'isotherme de Freundlich	11
I-6-3- L'isotherme de BET	12
I-6-4- L'isotherme de Temkin	12
I-7- Généralités sur les adsorbants	14
I-7-1- Définition d'un adsorbant	14
I-7-2- Structure de l'adsorbant	14
I-7-3- Critères du choix d'un adsorbant	14

I-7-4- Principaux types d'adsorbants	15
I-8-Le mécanisme de l'adsorption	17
I-9-Domaine d'application d'adsorption	18
Références bibliographiques	19

Chapitre II : Généralité sur les colorants

II-1-Historique	21
II-2-Définition d'un colorant	21
II-3-Origine des colorants	21
II-4- Nature du colorant	22
II-5- Classification des colorants textiles	22
II-5-1- Classification chimique	22
II-5-2-Classification tinctoriale	25
II-6-Application des colorants	25
II-7- Effets toxiques des colorants	25
II-7-1-Effet toxique sur la santé humaine	25
II-7-2-Effet toxique sur l'environnement	28
II-8-Procédés de traitements des colorants	29
II-8-1-Méthodes physiques de traitement	30
II-8-2-Méthodes physico-chimiques	30
II-8-3-Méthodes chimique de traitement des textiles	31
II-8-4-Méthodes biologiques	31
Références bibliographiques	33

Chapitre III : Généralités sur les argiles et les nanocomposites

III-1-Généralité sur les argiles	35
III-1-1- Classification des minéraux argileux	35
III-1-2- Structure des argiles	37
III-1-3- Propriétés physicochimiques des argiles	38
III-1-4- Utilisations des argiles	39
III-2- Les nanocomposite	39
III-2-1- Définition d'un nanocomposite	39
III-2-2-Classification des nanocomposite selon la matrice	40

III-2-2-1- Nanocomposites à matrice organique	40
III-2-2-2- Nanocomposites à matrice métallique	41
III-2-2-3- Nanocomposites à matrice céramique	41
III-2-3- Les différentes morphologies des nanocomposite à base de polymère-argile	42
III-2-3-1- Microcomposite	42
III-2-3-2- Nanocomposite intercalé	42
III-2-3-3- Nanocomposite exfolié ou délamérés	42
III-2-4- Elaboration de nanocomposite à base de potymère-arglie	42
III-3- Les adsorbants utilisés	42
III-3-1- Préparation de la Montmorillonite sodique	43
III-3-2- Le traitement organophile	43
III-3-3- Elaboration des nanocomposites (polystyrène/ Argiles)	43
Références bibliographiques	45

Chapitre IV : Dégradation du Crystal violet

IV-1- Matériels et appareillages	47
IV-1-1- Matériels utilisés	47
IV-1-2- Techniques d'analyses	47
IV-1-3- Produits utilisés	49
IV-2- Préparation de la solution mère de Crystal violet	50
IV-3- Dégradation du Crystal violet	51
IV-3-1- Détermination du temps de contact de l'adsorption	51
IV-3-2- Influence de différents paramètres sur l'adsorption	55
IV-3-2-1- Influence de la masse	55
IV-3-2-2- Influence de la concentration	57
IV-3-2-3- Influence de la température	58
IV-4- Modélisation des cinétiques d'adsorption du CV	59
IV-4-1- Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre (PPO)	59
IV-4-2- Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO)	61
Conclusion Générale	64

Introduction générale

Introduction générale

Depuis la formation de la terre, l'eau a toujours joué un rôle très important à la survie d'un être vivant ainsi qu'à sa formation, surtout lorsqu'il s'agit des molécules qui sont à l'origine de la formation de l'humanité. Malheureusement, humaine, qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollution qui peuvent être permanentes, périodiques ou encore accidentelles ou aiguës.

Les colorants organiques sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles tels que les teintures du cuir, du papier, du textile, du bois, de la soie, des plastiques, ainsi que dans les industries cosmétiques, alimentaires et pharmaceutiques.

Les colorants comme cristal violet à la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement donc ils nécessitent la technique de traitement.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [1].

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption utilisent le charbon actif malgré son coût de production (matière organique végétale, carbonisation, oxydation, broyage, activation, conditionnement) et ses difficultés de régénération.

Face à cette situation la communauté scientifique travaille pour la modalisation des systèmes d'adsorptions innovants qui font appel à de nouvelles familles de matériaux microporeux moins coûteux et très abondants dans la nature.

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

Dans ce contexte, cette étude consiste à tirer parti des qualités indéniables de l'adsorption sur l'argile de la région de Maghnia et de construire une filière durable de

Introduction générale

dépollution globale. Le premier objectif est le développement du matériau adsorbant à base de polymère.

Le deuxième objectif de notre étude vise à démontrer la capacité de ces adsorbants (l'argile et le composite argile/polymère) à éliminer le cristal violet par adsorption.

Ce mémoire, est structuré selon quatre chapitres :

* Le premier chapitre, consiste en une étude bibliographique sur les types de l'adsorption, et les principaux facteurs influençant l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

* La deuxième chapitre donne des généralités sur les colorants (histoire, origine, nature) et leur classification, et application et quelques méthodes physique et chimique de traitement.

* La troisième chapitre, présente un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles et leurs domaines d'applications.

* La quatrième chapitre consiste de notre étude expérimentale portera sur l'influence de divers paramètres réactionnels sera prise en compte (la masse d'adsorbant, la concentration initiale du Colorant, la température) et validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

À la fin de ce travail théorique et expérimental il y a une conclusion générale résume les différentes étapes suivies ainsi que les résultats obtenus.

Référence bibliographique

[1]KHAZINI Imane, Elimination d'un colorant par adsorption, mémoire de master chimie, Université AbdeIHamid Ibn Badis Mostaganem, 2014 .

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

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

Dans ce chapitre, nous définirons bien le procédé d'adsorption et ses types, ainsi que les caractéristiques de chaque type, les facteurs influençant et les isothermes d'adsorption.

Aussi nous parlerons également des adsorbants, ensuite la cinétique de l'adsorption et enfin les domaines d'application de l'adsorption.

I.1. 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^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [1].

I.2. Définition d'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [2].

L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau [3].

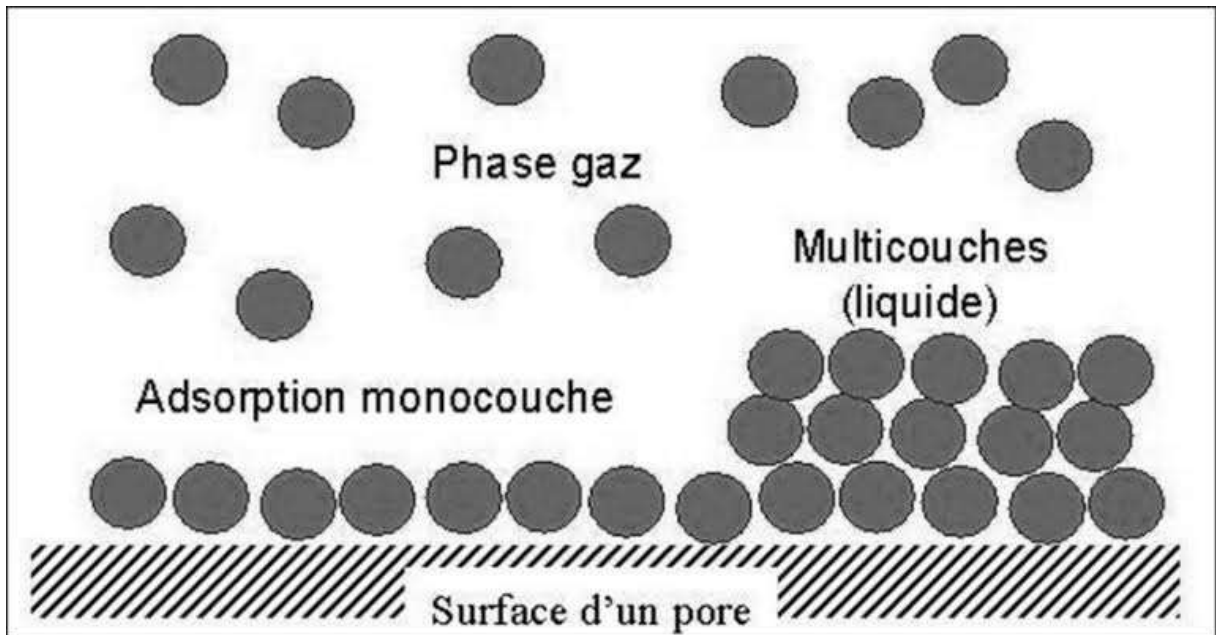


Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

I.3. Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

- Adsorption physique (physisorption) ;
- Adsorption chimique (chimisorption).

II.3.1. Adsorption Physique

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waalset des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [4].

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [5].

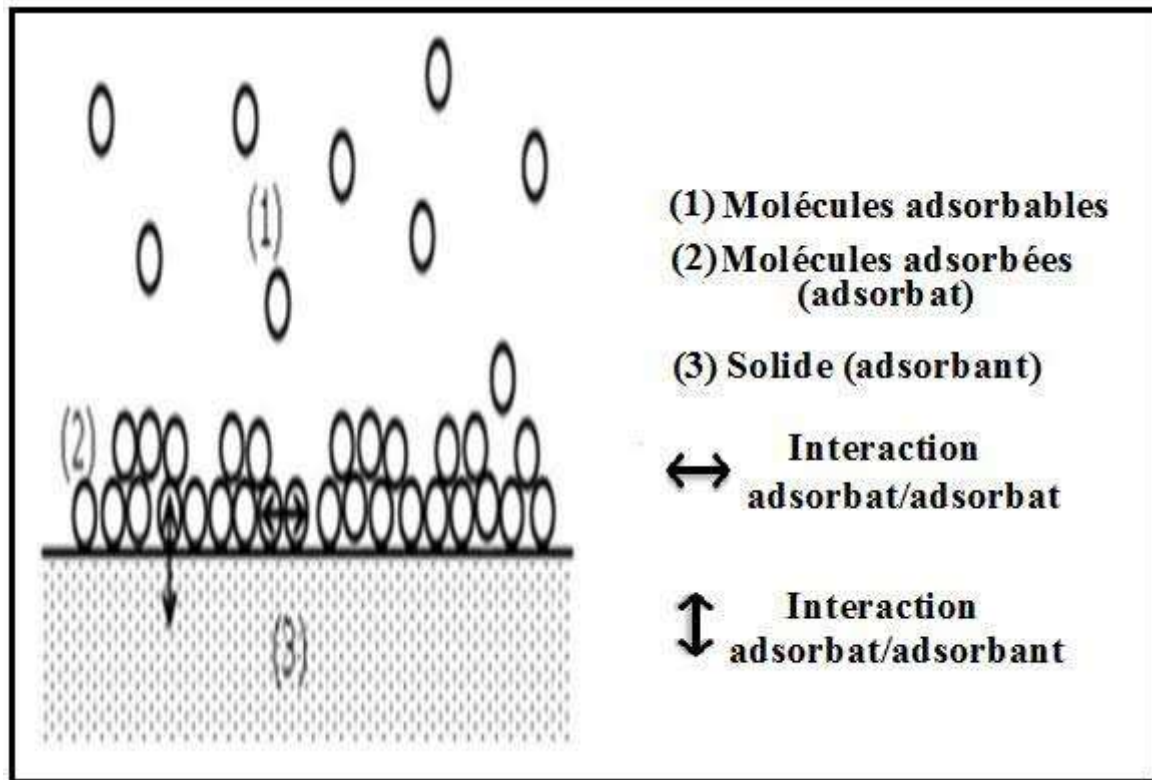


Figure I.2 : Schéma de l'adsorption physique.

I.3.2. Adsorption Chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. L'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intraparticulaire totale du charbon [4,5].

Le tableau suivant résume les principales différences entre la physisorption et la chimisorption :

Tableau I.1 : Les principales différences entre les deux types d'adsorption [6] :

Caractéristique	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption (Kcal.mol-1)	1 à 10	10 à 25
Vitesse de processus	En générale rapide	Appréciable
L'effet de la température sur la capacité de fixation	Diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
La nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de l'énergie d'activation	Rarement supérieur à quelques calories par mole	Supérieure à 20 Kcal.mol-1
Nature de la couche	Mono et multicouches	Mono couche seulement
Existence de transfert d'électron	Pas de transfert d'électron bien qu'une polarisation de l'adsorbat puisse se produire	Transfert d'électron, formation de liaisons entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant

I.4.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

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

I.4.1.Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m² /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 le plus grand possible [7].

I.4.2.Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [8].

I.4.3.Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...)[8].

I.4.4.Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid.

La chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents [9].

I.4.5.pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substance acide [8].

I.4.6.Nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, aussi : les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [10].

I.5.Les isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification) [11].

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T , peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)$.

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique c'est-à-dire l'aire par unité de masse du solide étudié. Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation superficielle des solides.

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie concerne les isothermes à marches et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (figure I.3)

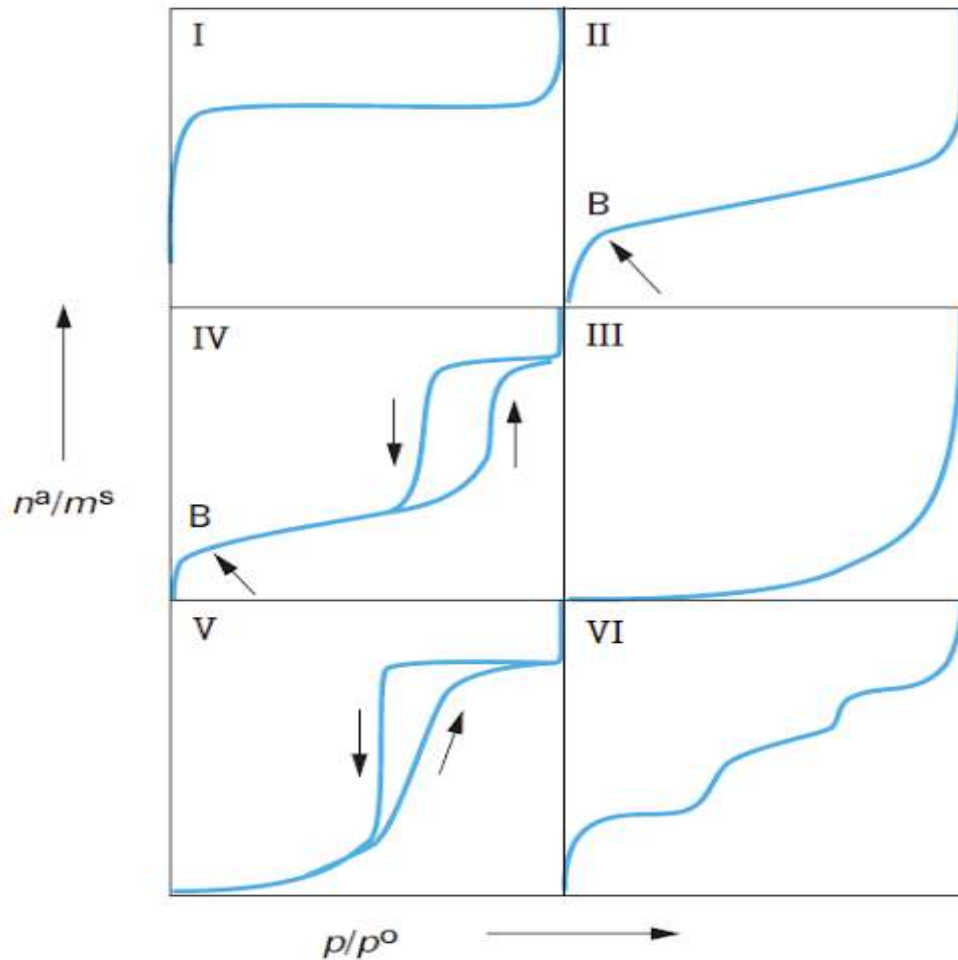


Figure I.3 : Classification des isothermes.

- **Isotherme de type I**

L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface du solide.

- **Isotherme de type II**

Les isothermes de type II sont de loin les plus couramment rencontrées ; elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V_m

adsorbée au Point B figure1, qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.

- **Isotherme de type III**

Les isothermes de type III sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.

- **Isothermes de type IV et V**

Les isothermes de types IV et V ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés méso pores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

- **Isotherme de type VI**

L'isotherme de type VI est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI [11].

I.6.Modélisation des isothermes d'adsorption

I.6.1.Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;

- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité [12].

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [12]:

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec :

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).

a: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

b: Coefficient d'adsorption (l/mg), c'est également la constant d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

a.b = KL : Constante d'équilibre de Langmuir (g⁻¹).

La linéarisation de l'équation (I-1) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \dots\dots\dots (I.2)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure I.4). Les valeurs des constantes a et b peuvent être calculés par la méthode des moindres carrées ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure. La valeur d'a peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par Q = f(C) qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b) [12].

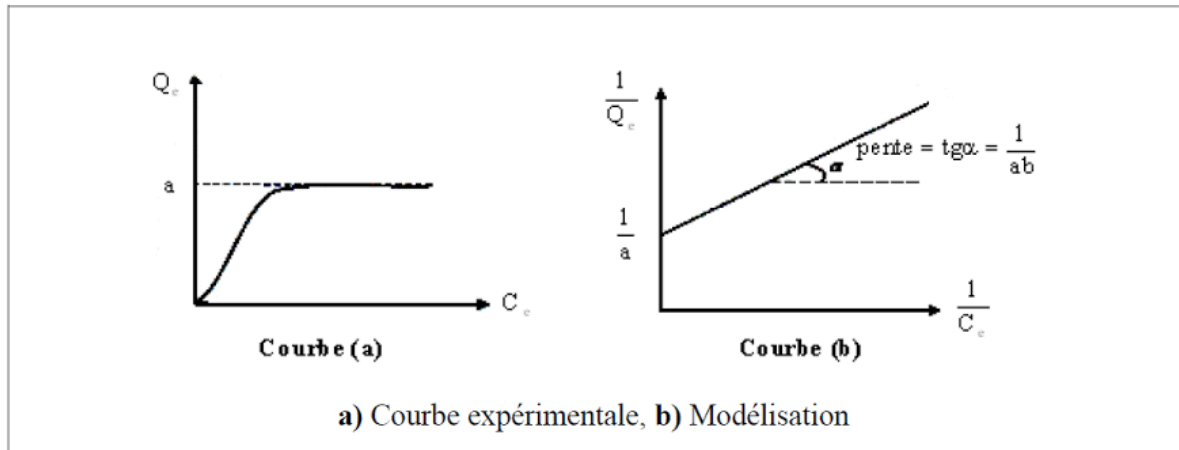


Figure I.4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir.

I.6.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure I.4). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [12] :

$$Q_e = K_f * C_e * n \dots\dots\dots (I.3)$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en $mg \cdot g^{-1}$ et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($L^{-1} \cdot mg$) respectivement.

K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (I-3) pour donner [12] :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \ln C_e \dots\dots\dots (I.4)$$

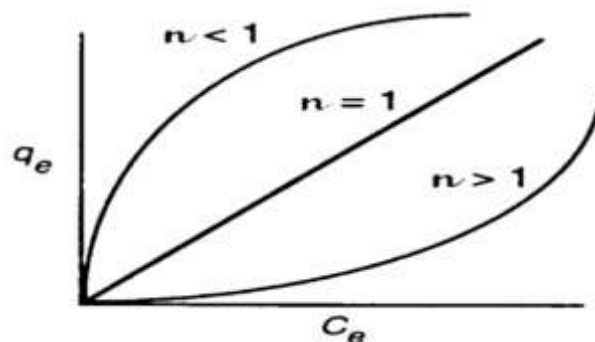


Figure I.5 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.

I.6.3. Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration (Cs) de saturation [13].

$$\frac{qt}{qm} = \frac{KB \frac{C}{C_0}}{(1 - \frac{C}{C_0})(1 - \frac{C}{C_0} + KB \frac{C}{C_0})} \dots \dots \dots \text{(I.5)}$$

Avec :

C : Concentration au temps t (mg /l).

C₀: Concentration initiale (mg/l).

qt : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

qm : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

KB : Constante de BET. [14].

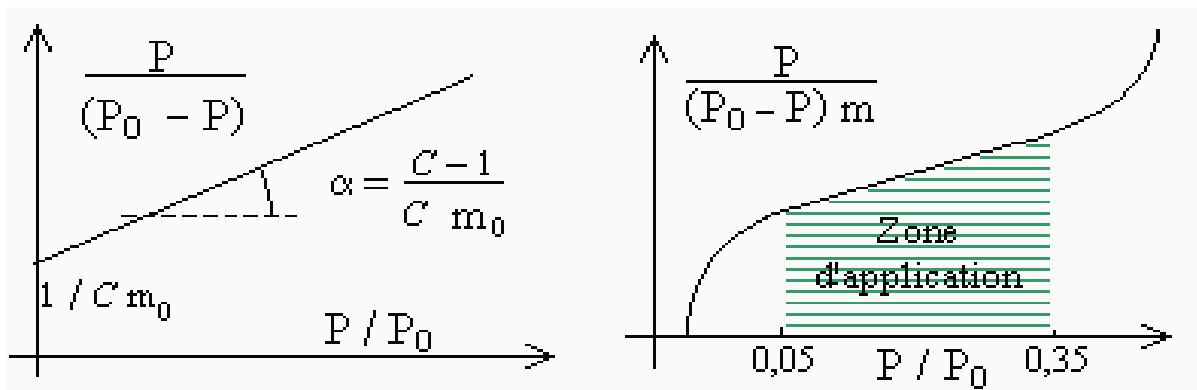


Figure I.6 : Isotherme d'adsorption : modèle de BET.

I.6.4. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [15]:

$$qe = \frac{RT}{bT} \ln(ATCe) \dots \dots \dots \text{(I.6)}$$

Où :

bT et **AT** sont des constantes d'isotherme de Temkin ;

R: constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol) ;

Ce: la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l) ;

T : la température absolue.

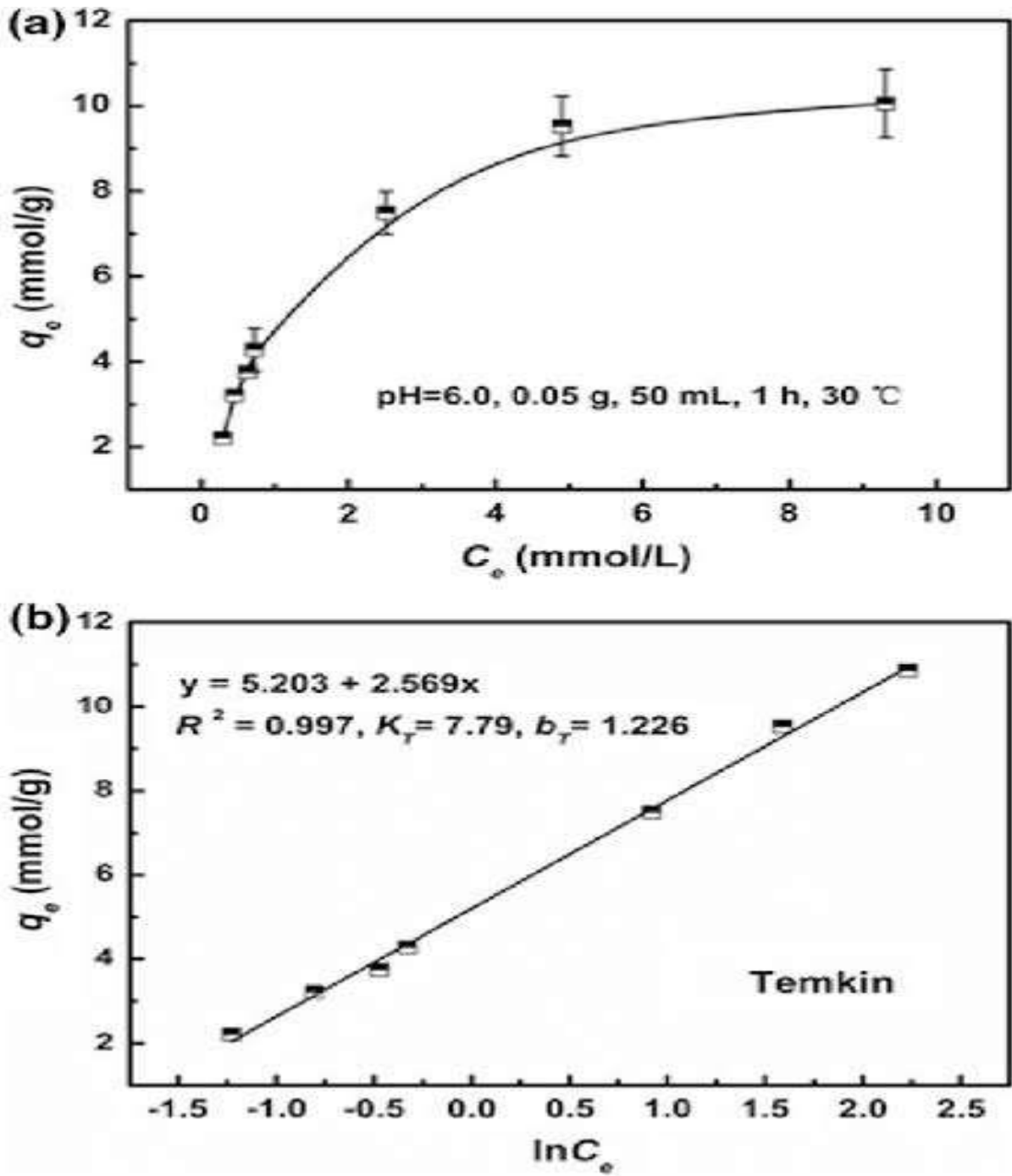


Figure I.7 : Isotherme d'adsorption : modèle de Temkin.

I.7. Généralité sur les adsorbants**I.7.1. Définition d'un adsorbant**

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques absorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures [16].

I.7.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules.

En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande. Ce qui va alors augmenter le pouvoir de rétention de l'adsorbant, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux [17].

I.7.3. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- La surface spécifique ;
- La distribution de tailles des grains ;
- Le facteur de forme ou de rugosité ;
- La distribution des tailles de pores [17].

I.7.4.Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau ci -après :

Tableau I.2 : Les différents types d'adsorbants [18] :

	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	-Charbon ou matériau végétal.	-préparés par pyrolyse. -plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolithes	-Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO ₂ M, n SiO ₂) (M est un métal alcalin ou alcalinoterreux, n ≥ 1)	-cristaux de synthèse. -plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les alumines activées	Al ₂ O ₃ , 0,5 H ₂ O.	-produit de synthèse. -surface couverte de groupements Al OH. -adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. -surface spécifique 150 à 300 m ² /g.
Les gels de silice	(SiO ₂) _n , (H ₂ O) _x	-procédé hydrothermal. (formation du [Si (OH) ₄] puis polycondensation progressive) -surface couverte de groupements Si OH. -adsorption préférentielle par liaison hydrogène. -surface spécifique 350 à 800 m ² /g.
Le noir animal	Os d'animaux	-Carbonisation en absence d'air. -surface spécifique de l'ordre de 120 m ² /g.
Les argiles activées	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	-produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. -structure cristalline différente de celle zéolites.

I.8. Le mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux à potabilité et des eaux usées.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus est décrit par quatre étapes (figure I.8) [19].

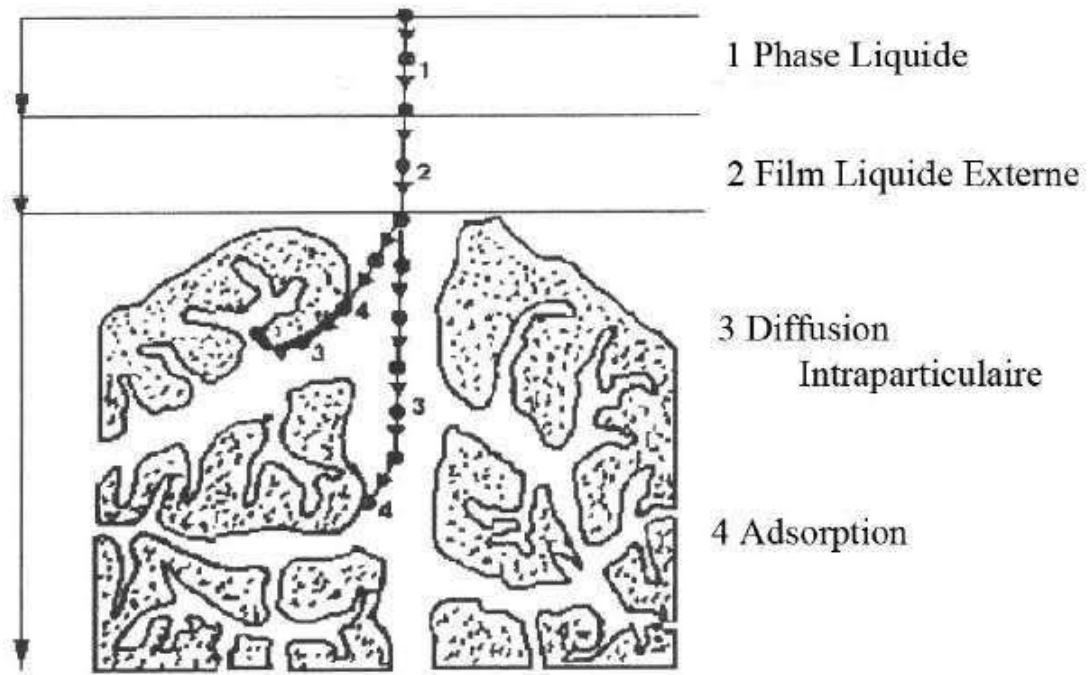


Figure I.8 : Représentation schématique du mécanisme d'adsorption.

- Première étape : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Deuxième étape : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains ;
- Troisième étape : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs ;
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.9. Domaine d'application d'adsorption

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

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Décoloration et traitement des eaux [20].

L'adsorption peut être utilisée également pour des applications autres que la séparation, telles que les machines thermiques, le piégeage ou le stockage de gaz, qui sont basées uniquement sur la capacité des adsorbants à retenir des gaz et non sur l'adsorption sélective.

La technologie de séparation par adsorption est l'une des technologies de séparation les plus importantes aujourd'hui, en particulier parmi les technologies d'équilibre non gaz-liquide. Il est largement utilisé pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans un large éventail de domaines, des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques à l'environnement et aux produits pharmaceutiques.

Références bibliographiques

- [1] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 ;(2014);P352–361.
- [2] N.GHALMI et A. SIFER, (2006) " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives " .Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès.
- [3] N.Gherbi (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université deConstantine.
- [4] R.N.Young,R.Galven-Cloutier,P. Wity ,Cana. Geot.J., 25, 33-45, 1993.
- [5] W. J. Weber., B. M. Vanvielt., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor., 1, 15, 1980
- [6] KhaoulaSehailia& Fatma Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université KasdiMerbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19
- [7] HALIMACHENINI, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G »en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, page 5,8
- [8] S. Bendou Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2009).
- [9] Samia. ZEGGAI et Lemya KHERCHOUCHE, Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif, Mémoire de master, Ain Defla, Université Djilali Bounaama KHEMIS MILIANA, 2018, page 16, 20,21
- [10] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)
- [11] MOULAY-RACHID BABAA, contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono, et multi parois, mémoire de Docteur physique et chimie de Matière et des Matériaux, université HENRI POINCARÉ, NANCY-I,2004.
- [12] NOUZHA Bouziane, élimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire Magister en chimie université MENTOURI DE CONSTANTINE, 2007.
- [13] ANGIN, D. et al. «Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff." *Applied Surface*

Science 280 (2013): p.705-710.

[14] OTHMAN, A, M. et al. «Preparation of sulfurized granular activated carbon from Beji Asphalt using concentrated H₂SO₄." Tikrit J Pure Sci 13.3 (2008): p.1-7

[15] MAATHER F. SAWALHA, JOSE R. PERALTA-VIDEA, JAIME ROMERO-GONZA ´LEZ, MARIA DUARTE- GARDEA, JORGE L. GARDEA-TORRESDEY, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplexcanescens*), J. Chem. Thermodynamics, 39 (2007) 488–492.

[16] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.

[17] Mémoire de fin d'étude, « Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Tasksebt et des adsorbants réparés à base de grignon d'olive ». Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2015.

[18] S. MOREAU, (2003) " L'adsorption et l'environnement ". ENS.

[19] Weber W.J, Vanvliet B.M., Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire I.

[20] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II.1. Historique

Les couleurs ont déjà, dans le passé, joué des rôles symboliques et émotionnels importants. Dès les temps anciens, certaines épices étaient utilisées pour donner aux aliments des couleurs vives et agréables à l'œil. Au milieu du siècle dernier, tous les colorants ajoutés étaient d'origine naturelle : safran, orseille, cochenille, caramel, curcuma, rouge de betterave, etc.... En 1856, Sir William Perkins, en Angleterre, révolutionne l'industrie des colorants en synthétisant une substance violacée soluble dans l'eau et l'alcool, la mauvéine. Les recherches menées ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules. Dès la fin du XIXe, les colorants synthétiques ont intégré deux grands domaines, l'alimentation et la pharmacie [1].

II.2. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [1, 2].

Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires cosmétiques, etc.

II.3. Origine des colorants

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^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856.

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 a installé une chaîne de production, qui serait

bientôt suivie par d'autres. Des 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^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels.

II.4. Nature du colorant

La molécule colorante est un chromogène. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupe chromophores plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement $-\text{NO}_2$ lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune [2].

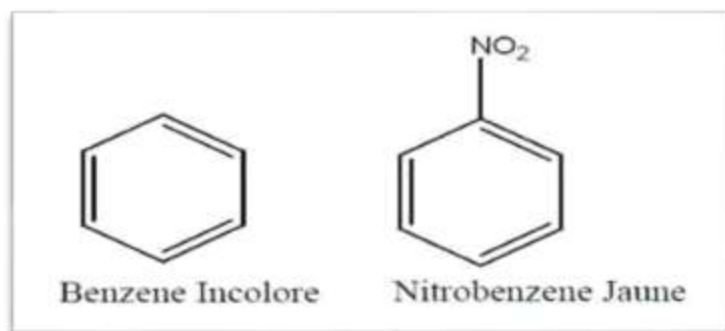


Figure II.1 :Photo présenter les composés chimiques Benzène Incolore et Nitrobenzène Jaune.

D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible [2].

Comme exemple : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NRH}$, $-\text{SH}$.

II.5. Classification des colorants textiles

Les principes de classifications les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II.5.1. Classification chimique

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

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante[3] :

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

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau qu'onionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

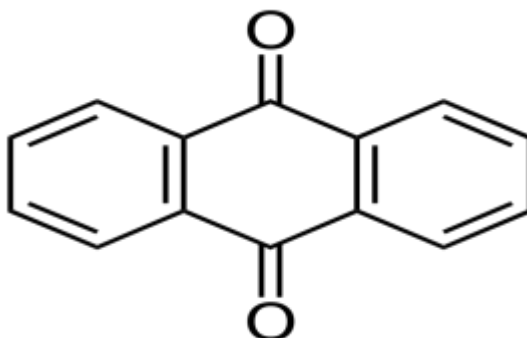


Figure II.2 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent.

Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

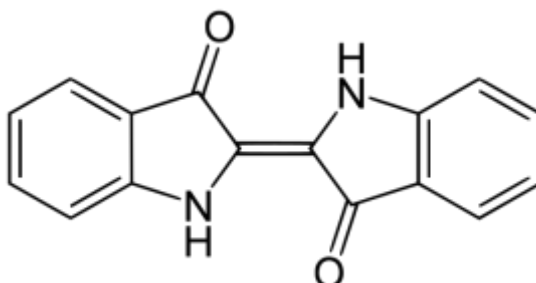


Figure II.3 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.

Les colorants xanthène dont le composé le plus connu et la fluorescéine sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

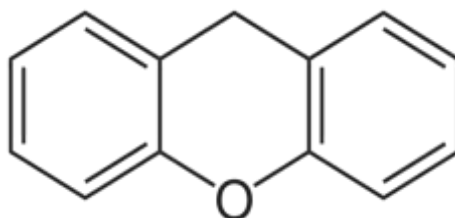


Figure II.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

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

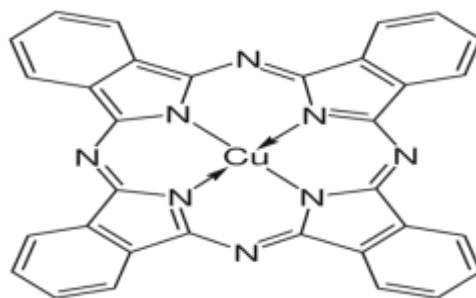


Figure II.5 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

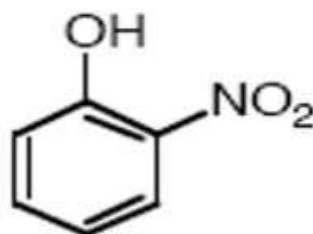


Figure II.6 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

II.5.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matièrescolorantes, l'ennoblisseur (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 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 [3].

Les colorants acides ou anioniques ils sont soluble dans l'eau grâce à leur groupes sulfonâtes ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine, 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 groupes amino des fibres textiles [3].

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les fibres se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [3].

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par la réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean.

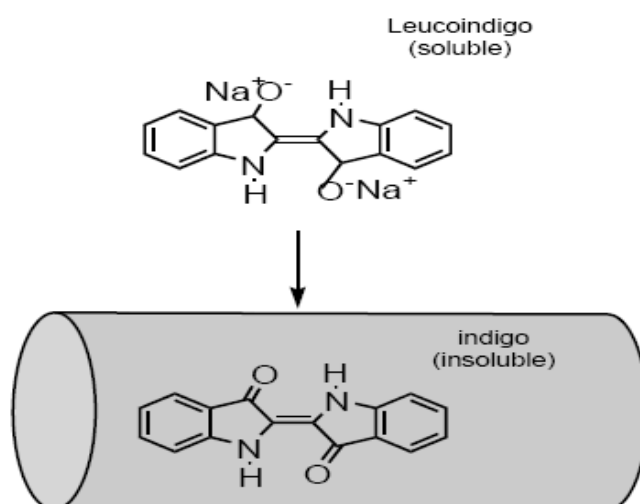


Figure II.7 : Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

Les colorants directs contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirée par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

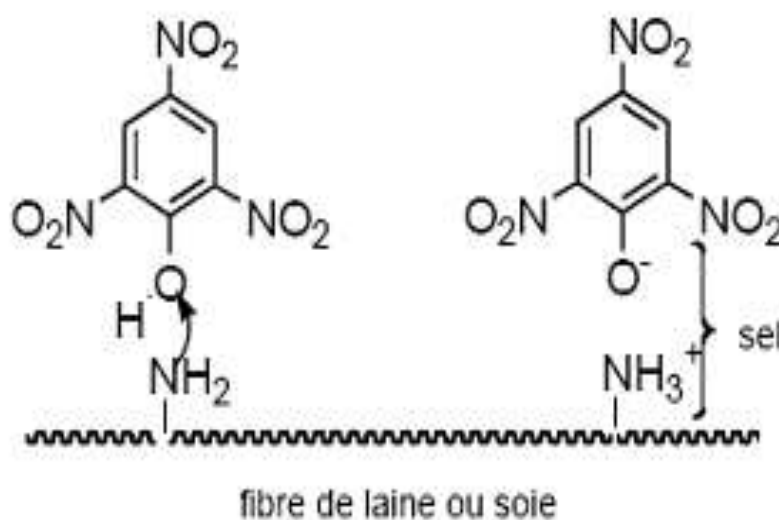


Figure II.8 : Structure moléculaire d'un colorant direct.

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.

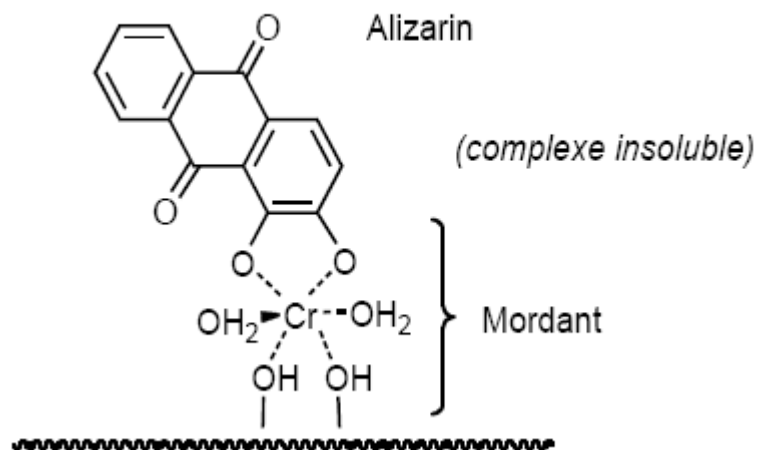


Figure II.9 : Structure moléculaire d'un colorant mordant.

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phthalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus

fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [4].

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulent. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [3].

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

II.6. Application des Colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [5] :

- 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.

II.7. Effets toxiques des colorants

II.7.1. Effet toxique sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [6]. En effet, des chercheurs [7] ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites.

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [8].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge) [9].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [9].

En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [10].

D'autres recherches [11], ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme.

Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [12], l'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [9].

La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [9].

II.7.2.Effet toxique sur l'environnement

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituant sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes Nitro (-NO₂) [5], par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe, ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leurs déficiences électroniques, qui est généré par l'électro-attraction des groupes Azo [5]. La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1µg/L, engendre des problèmes de santé pour l'être humaine (cancer).

II.8. Procédés de traitements des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau suivant résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau II.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [13] :

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation %
Acide	Polyamide	80 – 95
Basique	Acrylique	95 – 100
De cuve	Cellulose	80 – 95
Direct	Cellulose	70 – 95
Dispersé	Synthétique	90 – 100
Réactif	Cellulose	50 – 90
Soufré	Cellulose	60 – 90
Métallifère	Laine	90 – 98

Le traitement des rejets textile, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physique ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types[14,15] :

- Physique :
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.
- Chimique :
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
 - Méthode compleximétrique,
 - Réduction (Na SO₄),

- Résine échangeuse d'ions.

- Biologique :

- Traitement aérobie,

- Traitement anaérobie.

II.8.1. Méthodes physiques de traitement

- **Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [16].

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [17].

- **Adsorption sur charbon actif et autres matière.**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [18].

II.8.2. Méthodes physico-chimiques de traitement des textiles

Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation-floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [19,20]. Par ailleurs, la coagulation -

floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.8.3.Méthodes chimiques de traitement des textiles

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [21].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [19]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [20] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanescancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

II.8.4.Méthode biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

- **Traitements aérobies :**

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

- **Traitements anaérobies :**

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchet très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants

azoïques par clivage de la liaison Azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé.

La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxique que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire [22].

Références bibliographiques

- [1] Guillemonat, A., Traynard, C.J., 1970. Chimieorganique, tome 2, Ed. Armond Colin,Paris, pp. 161-166.
- [2] Mioque, M., CombertFarnoux, C., Moskowitz, H., 1990. Abrégé de chimie organique,tome 2, Ed. Masson, Paris, pp. 206-208.
- [3]HEMSAS SABRINA, ‘‘contribution à l’étude de la décoloration des eaux sur grignons d’olives valorises. Etude dynamique’’mémoire de magister, Université M’hamedbougaboumerdes, 2008.
- [4] O.Houhari ;C.Tifahi ; « etude systématique de l’oxydation à l’air du DRACOG60/Application aux polluants organiques » ; PFE ; Université de blida ; (2002).
- [5] Guivarch, E. (2004). Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédéélectrochimique d’oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation descolorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée.
- [6] Bae, J. S., & Freeman, H. S. (2007). Aquatictoxicity evaluation of copper-complexeddirect dyes to the Daphnia magna. Dyes and pigments, 73(1), 126-132.
- [7] Kim, M., Moore, P., Zee, F., Fitch, M., Steiger, D., Manshardt, R., Paull, R., Drew, R.,Sekioka, T., & Ming, R. (2002). Anaerobic azo dye reduction. Genome, 45,503-512.
- [8] Abouzaid, A. (2001). Etude de différents traitements des effluents de l’industrie textile :Coagulation-floculation-adsorption-nanofiltration, thèse de doctorat, Université Chouaïb-Doukkali, El Jadida, Maroc.
- [9] Desoille, H., Scherrer, j., &Truhauter, R. (1987). Précis de médecine du travail. 5^{ème}Edition Masson, 838-845.
- [10] Bliefert, C., &Perraud, R. (2007). Chimie de l’environnement : air, eau, sols, déchets. DeBoeckSuperieur.2 ème Edition Française.
- [11] Hesser, L. (1984). Tartrazine on trial. Food and Chemical Toxicology, 22(12), 1019-1024.
- [12] Yokel, R. A., Lasley, S. M., & Dorman, D. C. (2006). The speciation of metals inmammals influences their toxicokinetics, toxicodynamics, and therefore human health riskassessment. Toxicology and Environmental Health, Part B, 9(1), 63-85.
- [13] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405- 414.
- [14] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55-63.
- [15] Santé Canada, Chloration de l’eau, votre santé et vous, mars (1999).

- [16] Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [17] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada, 19 (1998) p. 3.
- [18] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the South African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [19] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.
- [20] Taylor et Jacobs (1996)
- [21] E. Zawlotzki-Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [22] ANN.ARBOR. Carbon adsorption hand Book. Science publication (1978)

Chapitre III

*Généralités sur les argiles et les
nanocomposites*

III.1. Généralité sur les argiles

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2μ environ [2]. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [3].

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. En raison de leurs propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles occupent un vaste champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse, dans l'industrie des papiers, des peintures, dans la fonderie et la catalyse, adsorption de matières organiques et pigment.

III.1.1. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est généralement basée sur les critères suivants [4]:

- Charge globale du feuillet ;
- Type de feuillet ;
- Nature des cations interfoliaire.

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les espèces interstratifiés régulières ou désordonnées [5,6].

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [4].

- a) **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- b) **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. On distingue deux grandes familles pour ce type de minéraux à savoir l'illite et les smectites

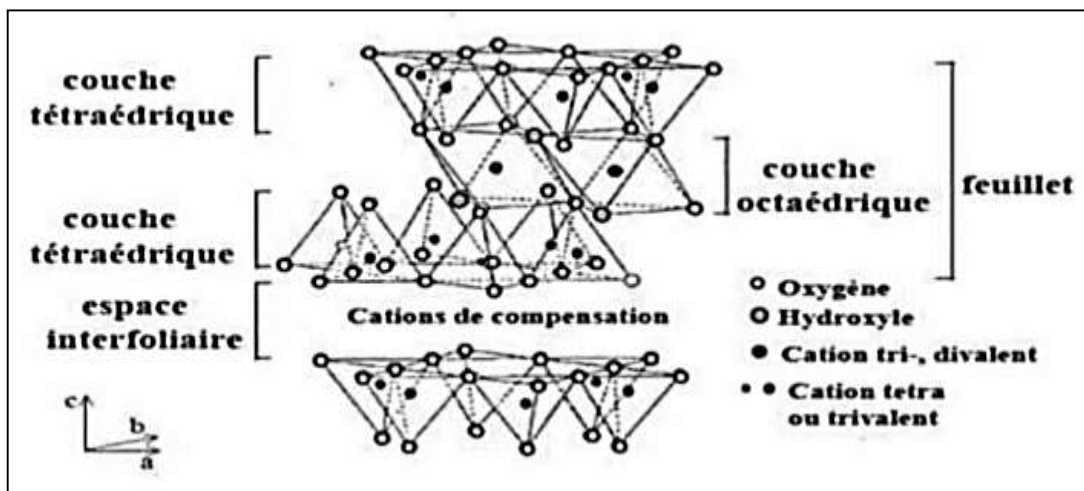


Figure III.1 : Minéraux argileux.

- c) **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédrique interfoliaire. Son épaisseur est d'environ 14 Å. A ce type de minéraux appartient la famille chlorite.
- d) **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (T:O:T) (Tableau III.1) [6 ,7].

Tableau III.1 : Les groupes de minéraux argileux [10] :

Groupe de minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinite	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T:O T:O
Smectites Illite Vermicule Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermicule Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T:O:T T:O:T
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 4 couches T:O:T:O T:O:T:O

III.1.2. Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

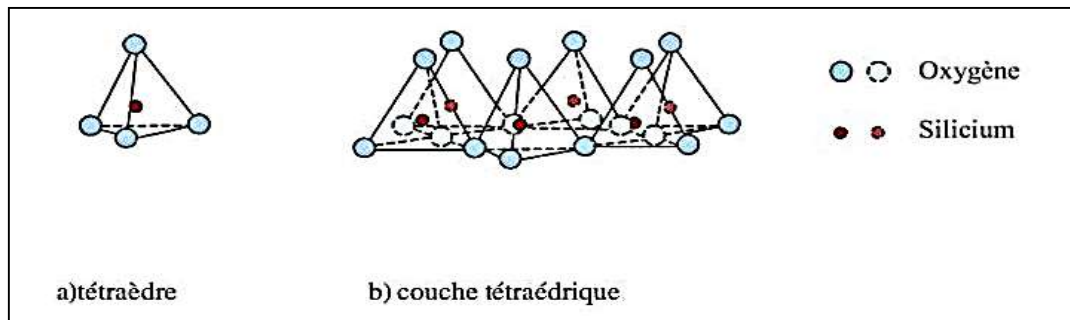


Figure III.2 : La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets.

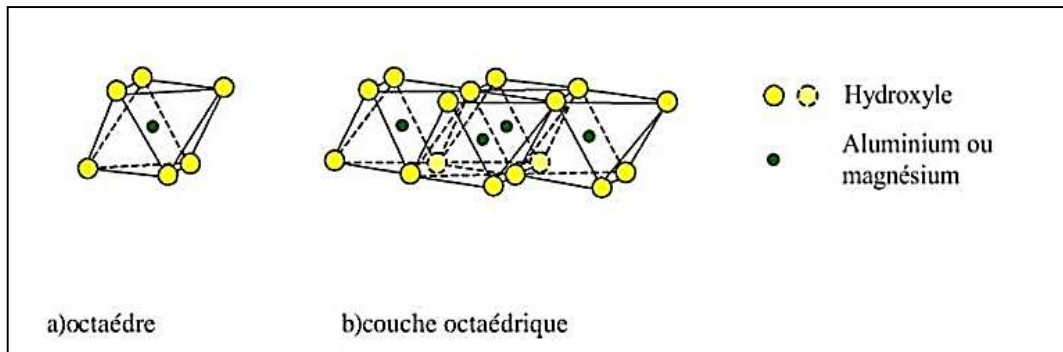


Figure III.3 : La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} généralement, entourés de six hydroxyles OH.

III.1.3. Propriétés physicochimiques des argiles

- **Degré d'hydratation :** Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement.
- **Capacité d'échange cationique (CEC):** La CEC se définit comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes de minéral calciné et s'exprime en milliéquivalent/100g d'argile calcinée [9].
- **Charge des surfaces argileuses :** La charge des surfaces argileuses est variable et dépend de la structure du feuillet. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement. Sa capacité d'échange cationique est élevée. Pour l'illite, le feuillet est chargé négativement, plus élevée que celle des smectites. Sa capacité d'échange cationique est faible [10].
- **Surface spécifique des argiles :** la surface spécifique (SS) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale (AS) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g . La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente [11]. La surface spécifique dépend de la forme de la particule.
- **Adsorption :** L'adsorption est l'une des méthodes de séparation les plus efficaces pour enlever les polluants dilués ; et elle fournit les itinéraires pour la régénération, le rétablissement et la réutilisation du matériel adsorbant [12]. La technologie d'adsorption est considérée comme une technologie plus efficace et la plus prouvée

ayant l'application potentielle dans l'eau et le traitement des eaux résiduaires [13].

L'adsorption sur argile a fait l'objet de plusieurs travaux [14].

III.1.4. Utilisations des argiles

Le Tableau III.2 montre l'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs.

Tableau III.2 : Les principales utilisations de l'argile [15] :

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none"> • Liant et enrobage du forage. • Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • Clarification et purification des vins. • Décoloration des huiles. • Filtration des bières.
Industries pharmaceutiques cosmétiques	<ul style="list-style-type: none"> • Liant des pommades. • Adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none"> • Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Support des pesticides.
Engrais	<ul style="list-style-type: none"> • Additif d'engrais.
Production végétale	<ul style="list-style-type: none"> • Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	<ul style="list-style-type: none"> • Ingrédient du ciment.
Péto chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. • Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	<ul style="list-style-type: none"> • Papier pour impression et production spéciale.

III.2. Les nanocomposites

III.2.1. Définition d'un nanocomposite

Un nanocomposite provient de la combinaison de deux matériaux ou plus à une échelle nanométrique pour former un nouveau produit qui combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leur inconvénient. [16,17] Une autre approche consiste à le définir comme un matériau à deux phases, dont l'une des phases au moins a une dimension à l'échelle du nanomètre (10⁹ m).

A partir de la composition chimique du matériau, on peut classer les nanocomposites, selon la nature des interactions entre les différents constituants (matrice, renfort) en deux grandes classes :

- La première classe correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van Der Waals. Liaison hydrogène (interaction électrostatique);
- La deuxième classe correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou ion-covalentes.

L'enjeu de la mise en œuvre de ces nouveaux matériaux est d'obtenir la dispersion la plus fine possible des charges, c'est-à-dire de développer suffisamment d'interaction et de surface entre la matrice et les feuillets, afin de les exfolier dans des directions aléatoires. Donc deux raisons essentielles sont à la cause de l'introduction d'un renfort de dimensions nanométrique plutôt que d'un renfort de dimension micrométrique, à savoir :

- L'interface polymère/charge est décuplée dans le cas d'un nanocomposite ;
- Le nano-objet peut se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau.

L'incorporation des nanocharges au sein d'une matrice permet d'apporter au matériau obtenue d'un côté de nouvelles propriétés spécifiques telles que magnétique ou électrique comme elle peut lui faire modifier ses propriétés thermiques, mécaniques ou électriques d'un autre côté.

III.2.2. Classification des nanocomposites selon la matrice

La matrice est le constituant majoritaire dans un matériau nanocomposite. Elle a pour principale but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales (abrasion, intempéries, Eau, lumière, produits chimiques, chocs, etc.).

Selon la nature de la matrice, les nanocomposites sont classés suivant des composites à matrice organique, à matrice métallique ou à matrice minérale et l'ordre croissant de la température d'utilisation. (Figure III.4)

III.2.2.1. Nanocomposites à matrice organique

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les nanocomposites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C.

Il y a deux grandes familles de résines polymères qui peuvent être utilisées dans les matériaux composites à savoir, les résines thermoplastiques et les résines thermodurcissables. Ces deux types de résines possèdent la faculté de pouvoir être moulés ou mis en forme, pour donner soit un produit fini, soit un produit semi-fini dont la forme peut être modifiée. Ces résines utilisées dans les composites à matrice organique sont des polymères modifiés

par différents adjuvants et additifs comme des agents de démoulage, des stabilisant, des pigments etc. [18]

III.2.2.2. Nanocomposites à matrice métallique

Un domaine de températures allant, jusqu'à 600 C° dont certains procédés de fabrication, s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMC pour métal-matrix composite se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

Les composites à matrice métallique se présentent sous forme d'alliage léger et ultraléger d'aluminium, de magnésium, de titane, etc. avec des fibres minérales (carbure de silicium, SiC), avec des fibres métallique (le bore) ou avec des fibres métallo- minérale (fibre de bore revêtus de carbure de silicium, BorSiC). Etant donnée le prix très élevé les composites à matrice métallique sont réserve au domaine de l'aérospatiale civile et militaire, au matériel médical et orthopédique [18].

III.2.2.3. Nanocomposites à matrice céramique

Les composites à matrice minérale sont composés d'une base de céramique mélange avec des fibres métalliques (bore), avec des particules métalliques (cermets) ou avec des particules minérales (carbures. Nitrure, etc.).

Pour des applications à plus haute température 1000°C, comme les oxydes, lescarbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques [18].

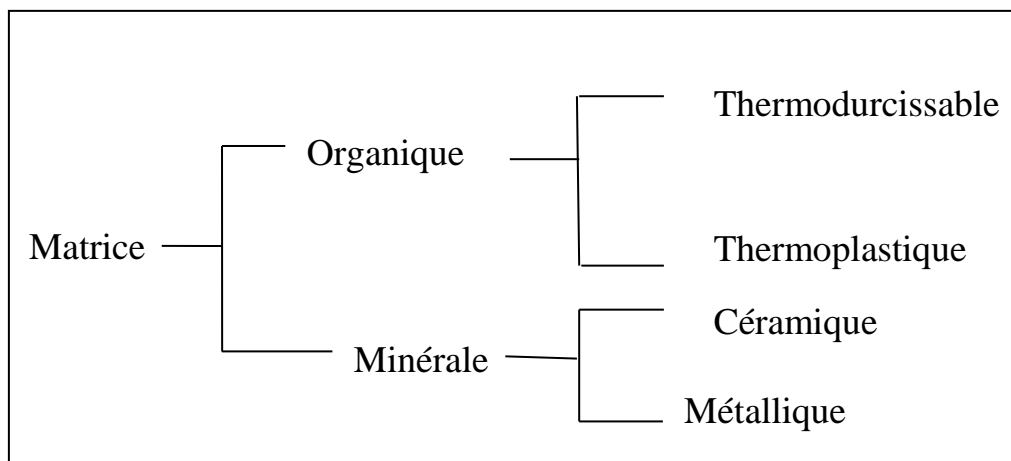


Figure III.4 : Schéma récapitulant les types de matrice.

III.2.3. Les différentes morphologies des nanocomposite à base de polymère-argile

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocompositeà base de polymère-argile et la nature des composés utilisés (l'argile organiquement modifiée ou non,

cation organique et polymère), il est possible d'obtenir principalement trois morphologies de composites différents.

III.2.3.1. Microcomposite

L'argile reste dans son état agrégé et le polymère ne peut s'intercaler entre les couches de silicates. Une séparation en phase distinctes et lieu conduisant à un système immiscible. Les propriétés mécaniques du système global sont mauvaises [19].

III.2.3.2. Nanocomposite intercalé

Dans ce cas, l'argile est dispersée sous forme d'empilements de plaquettes plus ou moins ions interconnectées appelés tactoïdes. Les chaînes de polymère provoquent une extension désordonnée est obtenue avec une alternance entre les couches de polymère et les couches inorganiques[19].

III.2.3.3. Nanocomposite exfolié ou délaminés

Dans ce type de nanocomposite les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersé dans la matrice polymère.

III.2.4. Elaboration de nanocomposite à base de potymère-arglie

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite soit intercalé, soit exfolié. La plus utilisé est in voie thermique et qui va être décrite ultérieurement dans la suite des paragraphes. Cette dernière comporte deux voies d'élaboration pour réaliser des nanocomposite à charges lamellaires, on trouve principalement :

- La polymérisation in-situ, qui consiste à mélanger les monomères et les nanocharges, et la polymérisation ayant lieu si possible entre les feuillets d'argile ;
- La voie directe qui comporte deux variantes, l'intercalation en élution et le mélange à l'état fondu qui consiste à mélanger directement la matrice polymère et les nonocharges (phyllosilicate) sans aucun changement dans le procédé existant [20].

III.3. Les adsorbants utilisés

Les adsorbants utilisés ont été préparés par les étudiants du Master Pétrochimie 2017.

Les montmorillonites organophiles est de synthétiser à partir de l'argile du gisement de Maghnia, afin de l'utiliser pour la fabrication de nanocomposites. La montmorillonite subira donc différents traitements [20].

III.3.1. Préparation de la Montmorillonite sodique

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par hominisation sodique, consiste à enlever toutes les impuretés et phases cristallines contenues dans l'argile (quartz, feldspath, calcite, matière organique.....), de remplacer tous les cations échangeable par des cations de sodium tous identiques et recueillir la fraction granulométrique inférieur à 2 μ m .Cette préparation se fait en plusieurs étapes [47] :

- Broyage de la bentonite ;
- Purification de la bentonite ;
- Echange cationique ;
- Lavage, rinçage, séchage, broyage, conditionnement.

III.3.2. Le traitement organophile

Cette étape a été modifié la nature hydrophile de l'argile et la rendre organophileon incorporant dans l'espace interfoliaire un alkylammonium est qui est le trioctylmethyle ammonium chloride.

III.3.3. Elaboration des nanocomposites (polystyrène/ Argiles)

Le schéma ce dessous est résumée la synthèse du nanocomposite polystyrène/ Argiles :

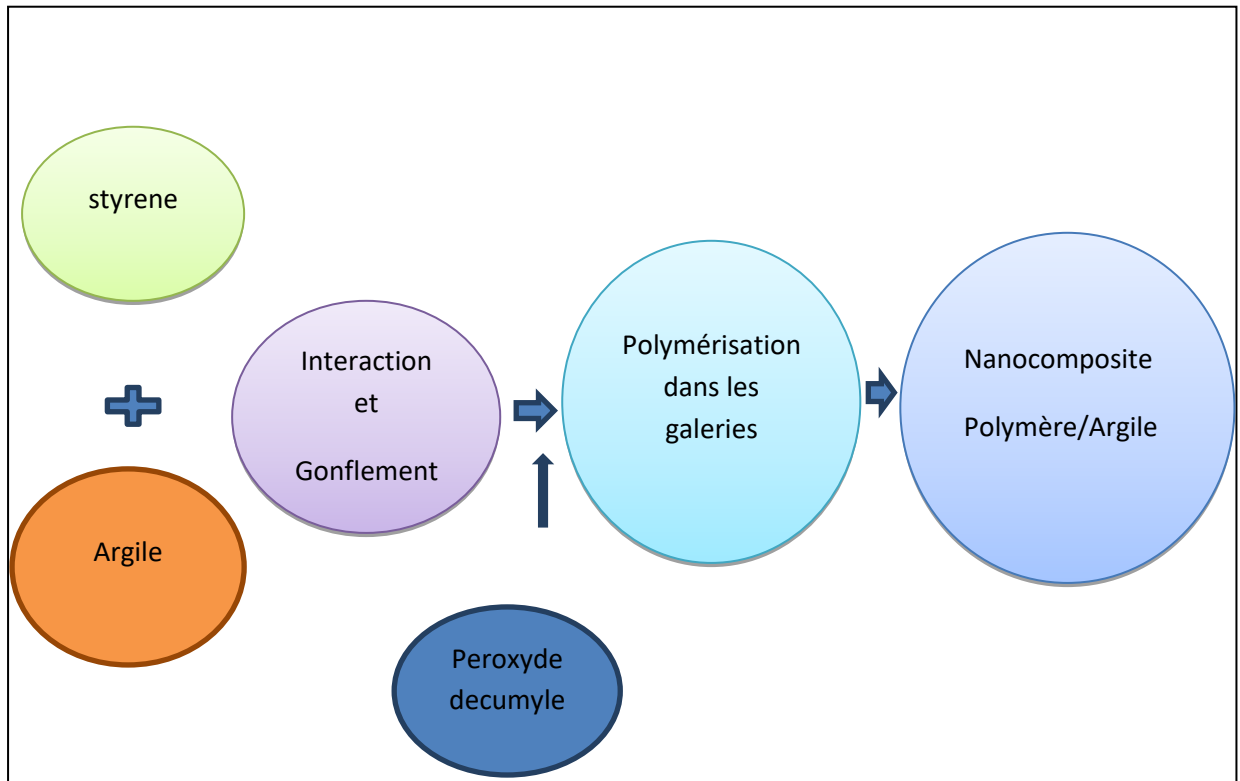


Figure III.5 : Schéma récapitulatif de la méthode d'élaboration des nanocomposites.

Références bibliographiques

- [1] CAILLERE, S. HENIN, S, « Minéralogie des argiles », Massonet Cie1963.
- [2] MILLOT, G, « Géologie des argiles, Tome I », Masson1954.
- [3] HERNANDEZ, G M. « Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images ».Thèse de doctorat, p17(2002)
- [4] N. Jozja., « Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne, these de doctorat, école doctorale : Science et Technologies, Discipline : Sciences des Matériaux, Université de l'Orléans, Le 23Juin 2003.
- [5] E. Eslinger., D. Peaverd., "Clay minerals for petroleum geologist and engineers", SEPM Short course notes N° 22. Society Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA 1988.
- [6] F.Liebau., "Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and classification", Springer- Verlag, P52-159, Berlin Heidelberg New York Tokyo 1985.
- [7] R. C. McKenzie., "the classification of soil silicates and oxides. In: Soil components vol. 2 ; Inorganic components" . J. E. eds. Spring- Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, P1-25, 1975.
- [8] G. W. Brindley., « discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. », Clay and Clay minerals. 14, P27-34, 1996.
- [9] Célini, N. (2004). Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nanocomposites argile-polymère (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat Ph. D soutenu en à l'Université du Maine Faculté des Sciences UMR CNRS 6120 Polymères, Colloïdes, Interfaces).
- [10] B. Benguella., « Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. »Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2009
- [11] Jeans, C. V. (1989). Eslinger E. &Pevear D. 1988. Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. SEPM Short Course Notes no. 22. Ix+ 405 pp. Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. Price US \$33.00 (paperback). ISBN 0 918985 000. Geological Magazine, 126(3), 324-324.
- [12] Kumar, P. S., Abhinaya, R. V., Lashmi, K. G., Arthi, V., Pavithra, R., Sathyaselvabala, V., ... &Sivanesan, S. (2011). Adsorption of methylene blue dye from

aqueous solution by agricultural waste: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Colloid journal*, 73(5), 651-661.

[13] Venkat Mohan, S., Krishna Mohan, S., & Karthikeyan, J. (2000). Adsorption mechanism of acid-azo dye from aqueous solution onto coal/coal based sorbents and activated carbon: A Mechanist Study. *Analytical techniques in Monitoring the Environment*. Tirupathi, India, Student Offset Printers.

[14] Dali-Youcef, Z., Bouabdasselem, H., & Bettahar, N. (2006). Élimination des composés organiques par des argiles locales. *Comptes Rendus Chimie*, 9(10), 1295- 1300.

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

[16] Fomes T.D. Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using Composite theories, *Polymer*, 44:4993-5013, (2003)

[17] Wypuch G. *Handbook of fillers*, Chem.Tec. Publishing edition, 2nd ed., Toronto, (1999)

[18] Mémoire Marah Lahouari. Synthèses et Caractérisations de Poly(oxyde de Propylène) et Polystyrène/ Montmorillonite Nanocomposites., P36. Université Ahmed Benbella Oran, (2016).

[19] *Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures*, J.M. Berthelot.

[20] H. BENABBAS et A. ROUABAH ; « Synthèse et caractérisation des nanocomposites à base de polystyrène renforcé par la montmorillonite », mémoire de master, p73-79 (2017)

Chapitre IV

Dégradation du Crystal violet

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus dans le cadre de ce travail expérimental, nous avons testé en premier lieu l'influence des paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse des différents adsorbants, la concentration initiale en colorant et température sur la dégradation du Crystal violet (CV) par le processus d'adsorption.

Dans un second temps, l'application des différents modèles cinétiques est faite.

IV.1. Matériels et appareillages

IV.1.1. Matériels utilisés

- Des béchers ;
- Des tubes à essai pour les prélèvements ;
- Des seringues ;
- Fioles jaugées ;
- Éprouvette ;
- Entonnoir ;
- Spatule ;
- Thermomètre.

IV.1.2. Techniques d'analyses

L'analyse a été réalisé au laboratoire de l'université 20 août 1955-skikda.

✓ Un spectrophotomètre UV visible

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dans laquelle des radiations lumineuses d'intensité (I_0) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmissions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de ces radiations est absorbée par l'échantillon et une partie est transmise (I).

Pour étudier la relation entre I_0 et I , on se base sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = k \times C \times \ell = \varepsilon \times C \times \ell \dots \dots \dots \text{(Eq IV.1)}$$

- A : absorbance ou densité optique ;
- I : intensité du faisceau émergent ;
- I_0 : intensité du faisceau incident;
- K : Coefficient spécifique d'absorption massique ($L.cm^{-1}.g^{-1}$) ;
- C : concentration massique du composé dosé ($g.L^{-1}$) ;
- ℓ : épaisseur de la cuve (cm) ;
- ε : coefficient spécifique d'absorbance ($L.cm^{-1}.mol^{-1}$).



Figure IV.1 : Spectrophotomètre UV-vis Shimadzu uv-1900i.

✓ **Une centrifugeuse**

La centrifugation est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut-être constituer soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide.

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type CLOO8 pour assurer la séparation de la solution hétérogène avant de faire les analyses UV/vis.



Figure IV.2 : Centrifugeuse CLOO8.



Figure IV.3 : Une balance.



Figure IV.4 : pH-mètre.

IV.1.3. Les produits utilisés

a- Les adsorbants utilisés

Les adsorbants utilisés ont été préparés par les étudiants du Master Pétrochimie 2017. Nous avons étudié à travers ce travail deux types d'adsorbants comme indiqué dans le tableau ci-dessous:

Tableau IV.1 : Les adsorbants utilisés :

Les adsorbants			
Les argiles		Les nanocomposite polymère-argile	
Argile purifié (AR)	Argile sodique (AR-Na)	Polymère-Argile purifié (CPA) à 5% d'argile	Polymère-Argile sodique (CPA-Na) à 5% d'argile

b- Le Crystal violet

Le CV est un colorant cationique synthétique. Il appartient au groupe des triarylméthanés. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier. Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la

cécité permanente au cancer. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.



Figure IV.5 : Crystal violet.

IV.2. Préparation de la solution mère de Crystal violet

La solution mère du CV à une concentration de 100 mg/l a été préparée dans une fiole jaugée de 1000 ml en mélangeant une quantité de 0,1 g de CV et complète avec de l'eau distillée jusqu'à très jaugée.

La solution a été agitée pendant 24h.

✓ Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le Crystal violet possède un pouvoir d'absorption dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 582 \text{ nm}$). L'absorbance a été mesurée pour plusieurs solutions du Crystal violet à des concentrations connues. Les résultats obtenus, sont représentés dans la figure IV.6 :

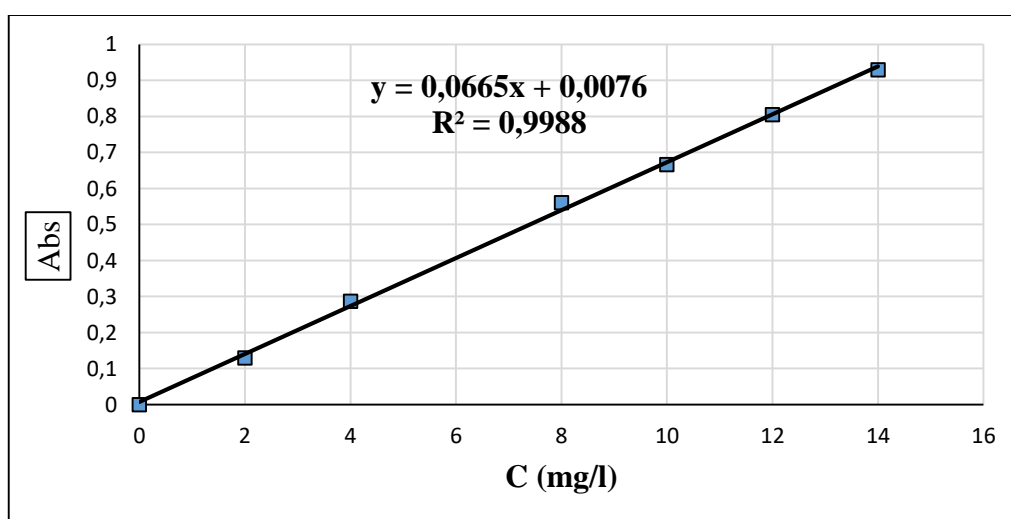


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage.

IV.3. Dégradation du Crystal violet

L'adsorption en «batch» en présence d'un agitateur magnétique est étudiée en utilisant le Crystal violet comme adsorbat.

IV.3.1. Détermination du temps de contact de l'adsorption

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Le temps de contact est le temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbat-adsorbant s'établisse. Il correspond donc à une adsorption maximale qui se traduit une diminution de la concentration de l'adsorbat.

a- Mode opératoire

L'étude de l'influence du temps de contact réalisée dans les conditions expérimentales a été étudiée sur différents adsorbants (AR, CPA, AR-Na et CPA-Na) à température ambiante. Mélanger 200ml de Crystal violet de 20mg/l avec des masses connues d'adsorbants sous agitation (250 tour/min). Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps de 10 min, puis centrifugés pendant 10 minutes dans une centrifugeuse et enfin analysés par spectroscopie UV-Vis.

La capacité d'adsorption du colorant Crystal Violet a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m} \dots \dots \dots \text{(Eq IV.2)}$$

Où :

- q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;
- C_0 : Concentration initiale en colorant (mg/l) ;
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l) ;
- V : Volume de la solution (ml) ;
- m : Masse de l'adsorbant (g).

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

$$R = 100 * \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \dots \dots \dots \text{(Eq IV.3)}$$

Où :

- C_0 : Concentration initiale en colorant (mg/l) ;
- C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

b- Résultats et discussions

Les résultats obtenus pour notre polluant organique étudié (CV) est représenté sur les figures (IV.7) (IV.8) (IV.9) (IV.10).

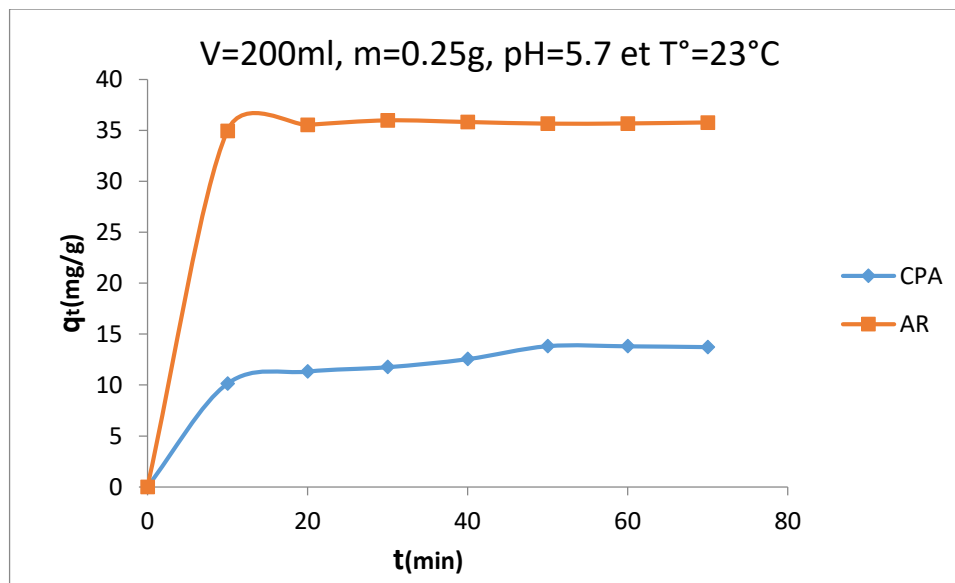


Figure IV.7 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du CV par AR et CPA.

D'après la figure IV.7, on remarque une augmentation de la capacité adsorbée du AR et CPA en fonction de temps puis l'évolution de processus d'adsorption dans AR reste constante à partir de $t = 30$ min (35.96 mg/g) et les résultats montrent que l'équilibre est atteint à 30 – 40 min, par contre l'évolution de processus d'adsorption dans CPA reste constante à partir de $t = 50$ min (13.824 mg/g) et les résultats montrent que l'équilibre est atteint à 50 – 70 min.

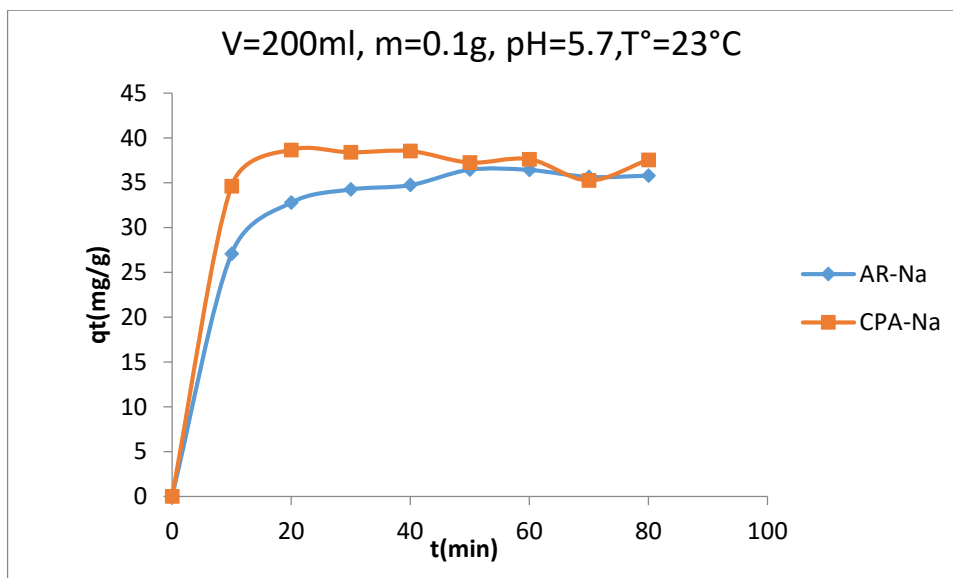


Figure IV.8 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du CV par AR-Na et CPA-Na.

Et on remarque d'après la figure IV.8 une augmentation de la capacité adsorbée du AR-Na et CPA-Na en fonction de temps puis l'évolution de processus d'adsorption dans AR-Na reste constante à partir de $t = 50$ min (36.46 mg/g) et les résultats montrent que l'équilibre est atteint à 50 – 60 min, par contre l'évolution de processus d'adsorption dans CPA-Na reste constante à partir de $t = 20$ min (38.66 mg/g) et les résultats montrent que l'équilibre est atteint à 20 – 40 min.

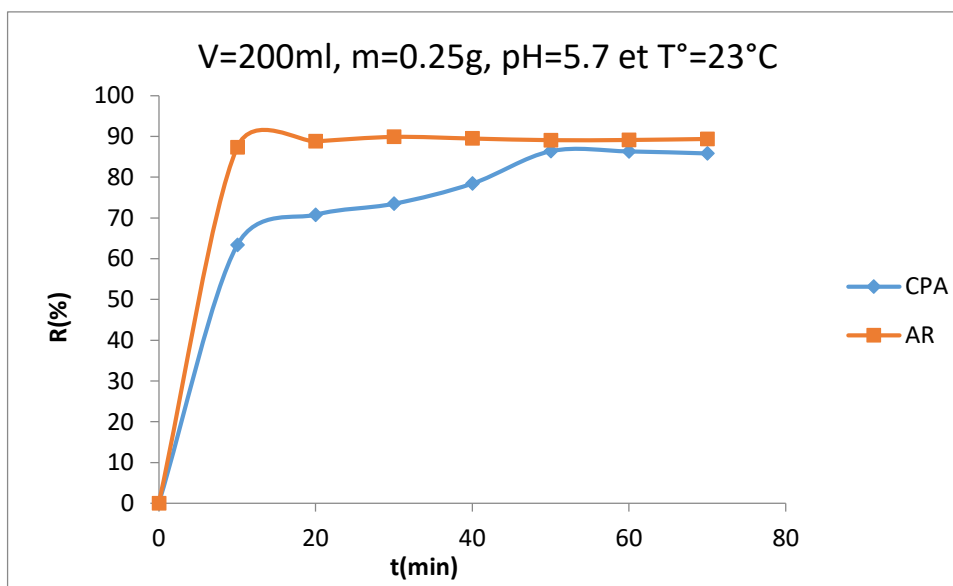


Figure IV.9 : Influence du temps sur le rendement d'adsorption de CV sur AR et CPA.

D'après la figure IV.9 on remarque que l'adsorption est optimale dans la solution qui contienne AR et R% atteint sa valeur maximale (89.9%) dans une courte durée de temps (30 min), par contre, l'adsorption dans CPA est moyenne (86.4%), elle atteint ses valeurs maximales dans une longue durée de temps : 50 min.

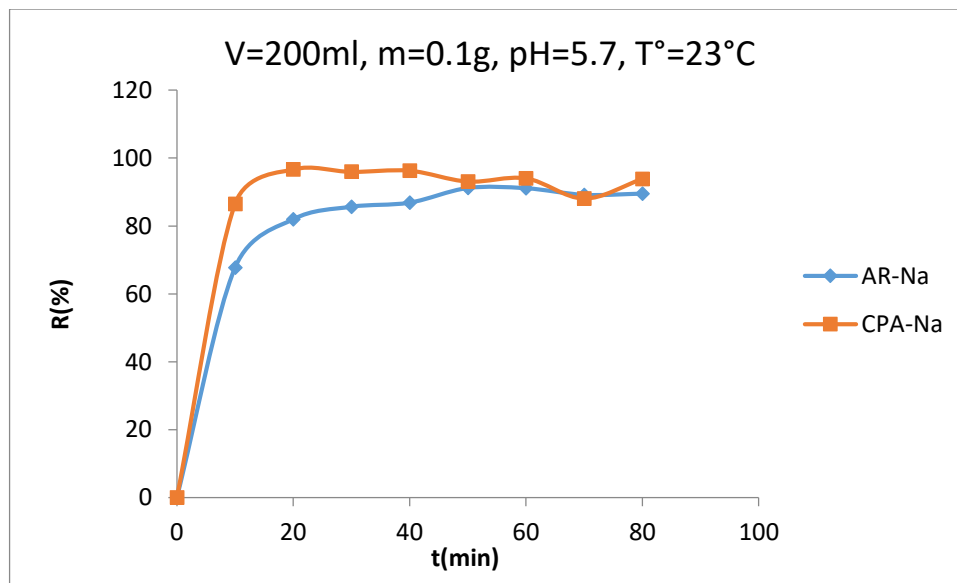


Figure IV.10 : Influence du temps sur le rendement d'adsorption de CV sur AR-Na et CPA-Na.

D'après la figure IV.10 on remarque que l'adsorption est optimale dans la solution qui contienne CPA-Na et R% atteint sa valeur maximale (96.65%) dans une courte durée de temps (20 min), par contre, l'adsorption dans AR-Na est moyenne (91.15%), elle atteint ses valeurs maximales dans une longue durée de temps (50 min).

Tableau IV.2 : Comparaison de l'efficacité de différents adsorbants :

Adsorbants	Masse d'adsorbants (g)	Temps de contact (min)	Capacité adsorbée (mg/g)	Rendement d'élimination R(%)
AR	0.25	30	35.96	89.9
AR-Na	0.1	50	36.46	91.15
CPA	0.25	50	13.824	86.4
CPA-Na	0.1	20	38.66	96.65

IV.3.2. Influence de différents paramètres sur l'adsorption

L'objectif de cette partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres : masse de l'adsorbant, la concentration initiale de CV et la température sur l'élimination de ce dernier.

IV.3.2.1 Influence de la masse

La concentration du Crystal violet est 20mg/l

Résultat et discussion

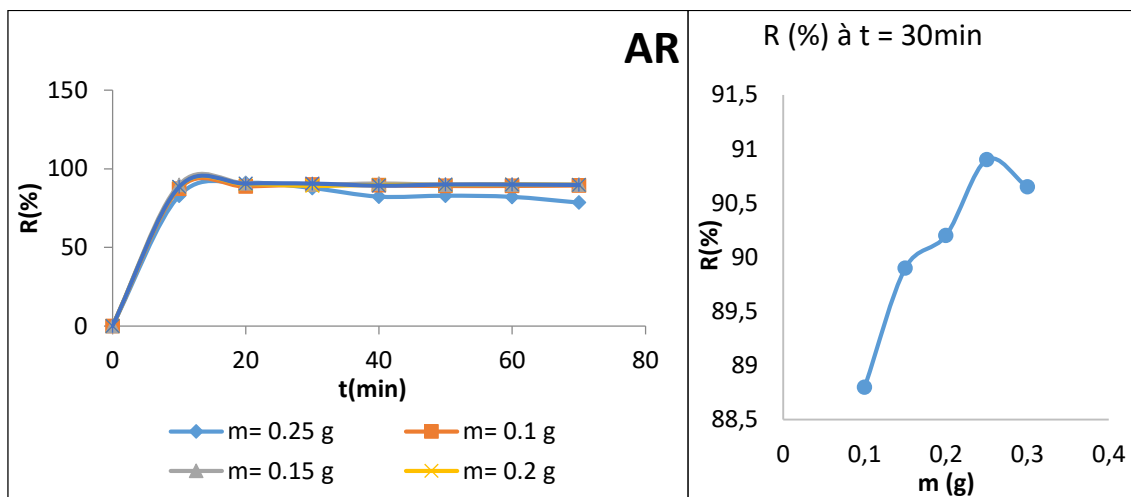


Figure IV.11 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur AR.

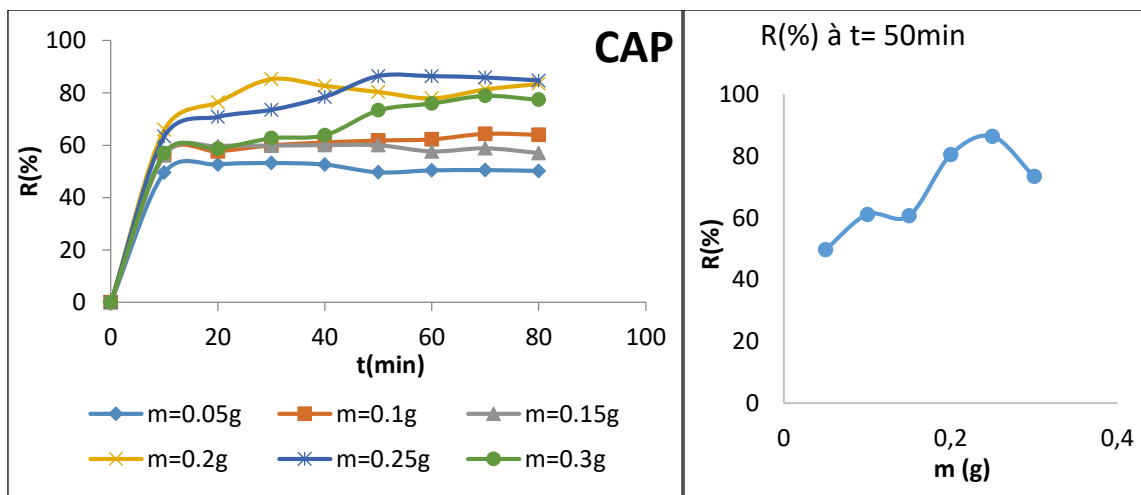


Figure IV.12 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur CPA.

D'après les figures IV.11 et IV.12, on remarque que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse des argiles (AR et CPA) jusqu'à m=0.25g au-delà de cette masse le rendement diminue.

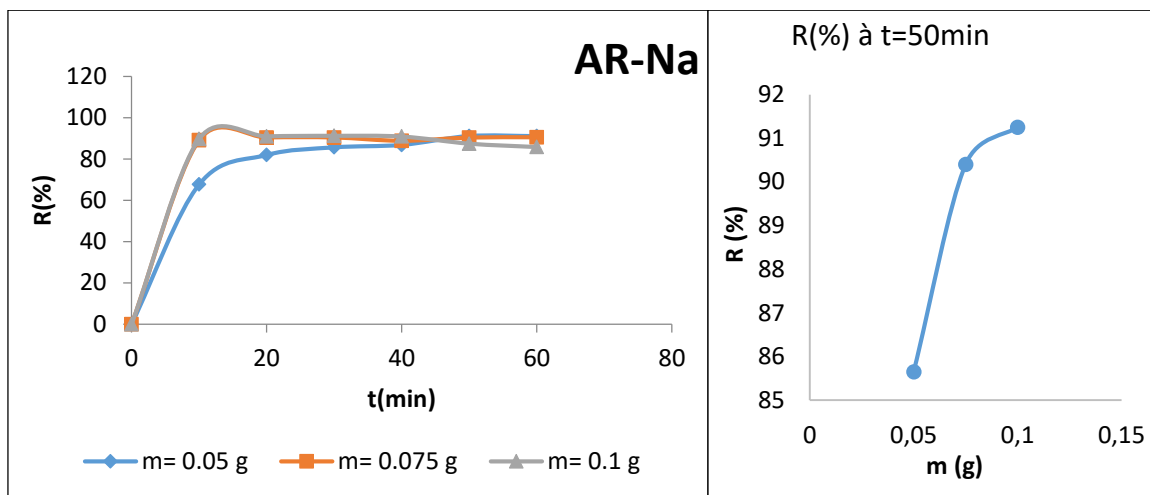


Figure IV.13 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur AR-Na.

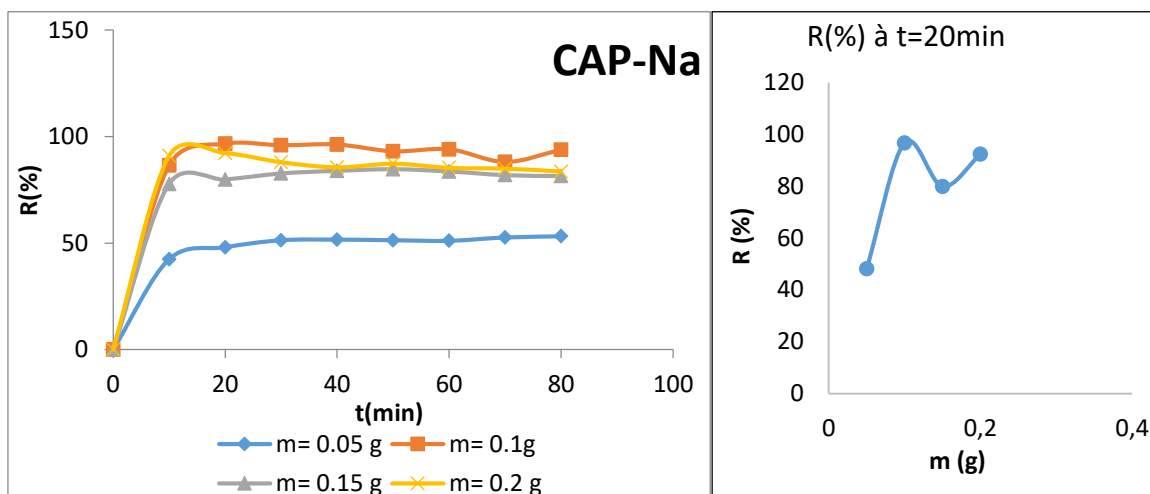


Figure IV.14 : Influence de la masse sur l'adsorption de CV sur CPA-Na.

D'après les figures IV.13 et IV.14 on remarque qu'une masse optimale de 0.1g est suffisante pour atteindre l'équilibre de chaque argile (AR-Na et CPA-Na) avec un rendement (91.15% et 96.65%) respectivement.

IV.3.2.2 Influence de la concentration

Résultat et discussion

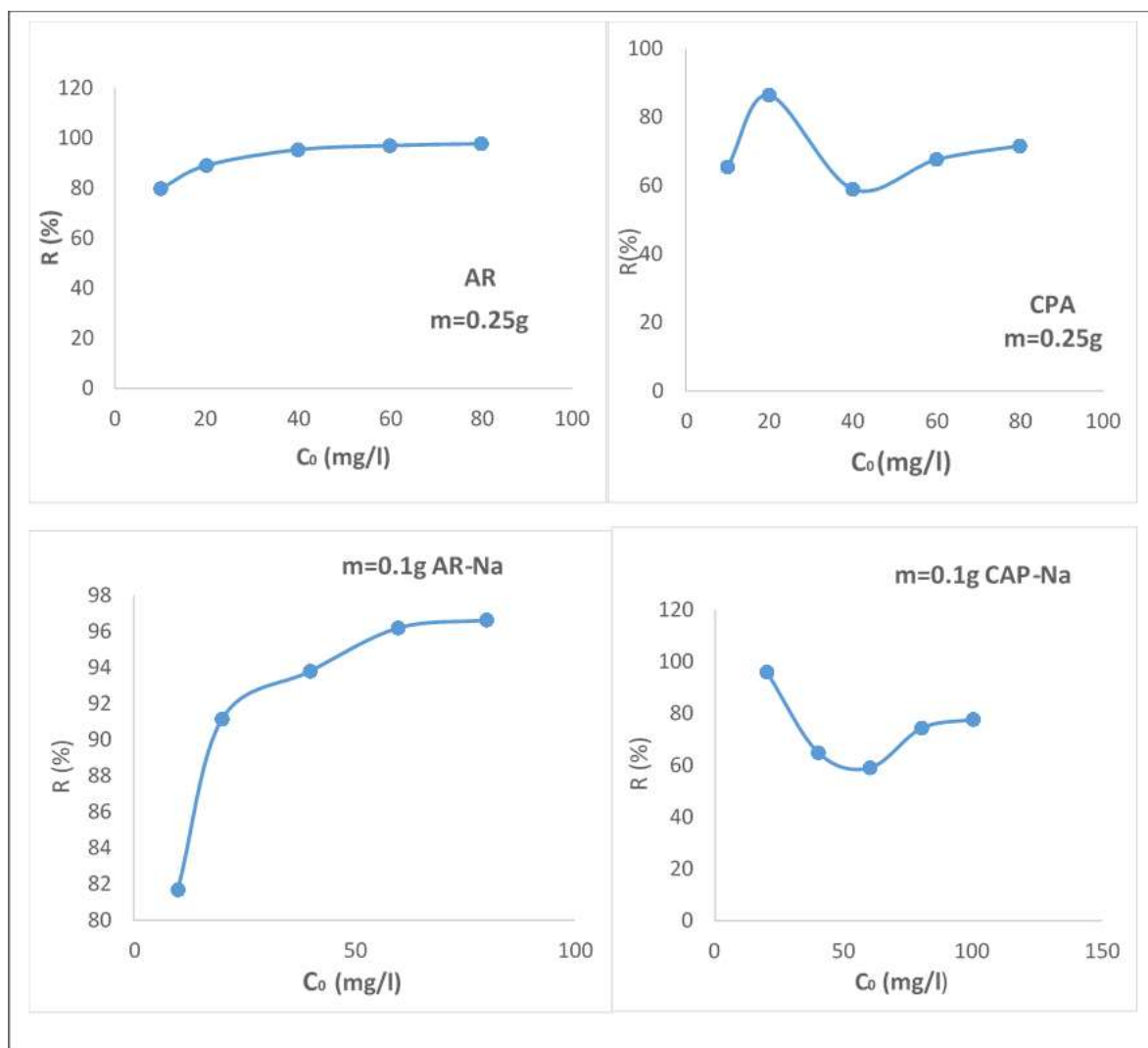


Figure IV.15 : La variation du rendement d'élimination en fonction de la concentration initiale du Crystal Violet.

D'après la figure IV.15 on remarque que le rendement d'adsorption des argiles AR et AR-Na augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, par contre la concentration optimale de Crystal violet est de 20mg/l pour les composites polymère/argile.

IV.3.2.3 Influence de la température

Résultat et discussion

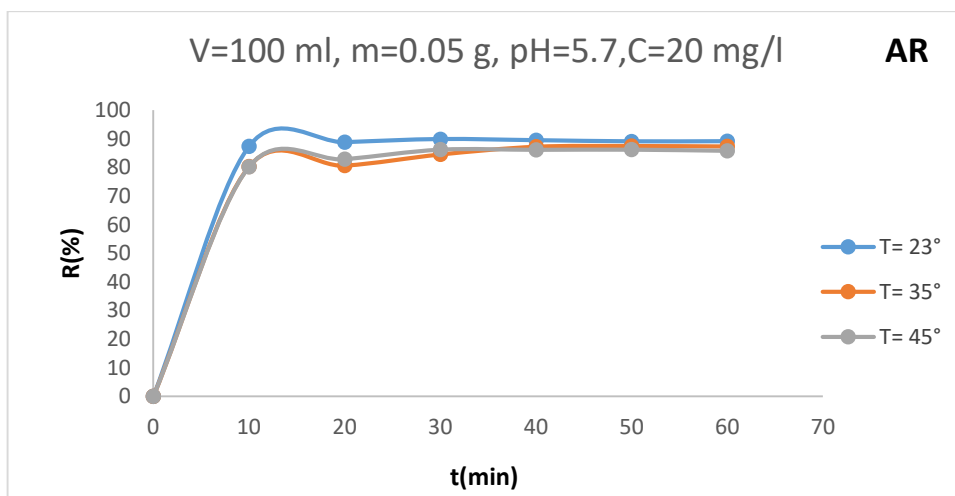


Figure IV.16 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur AR.

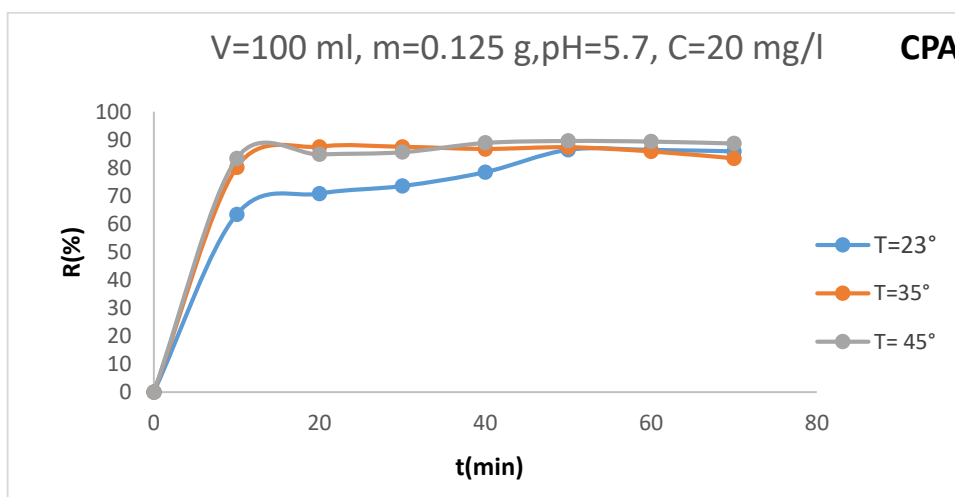


Figure IV.17 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur CPA.

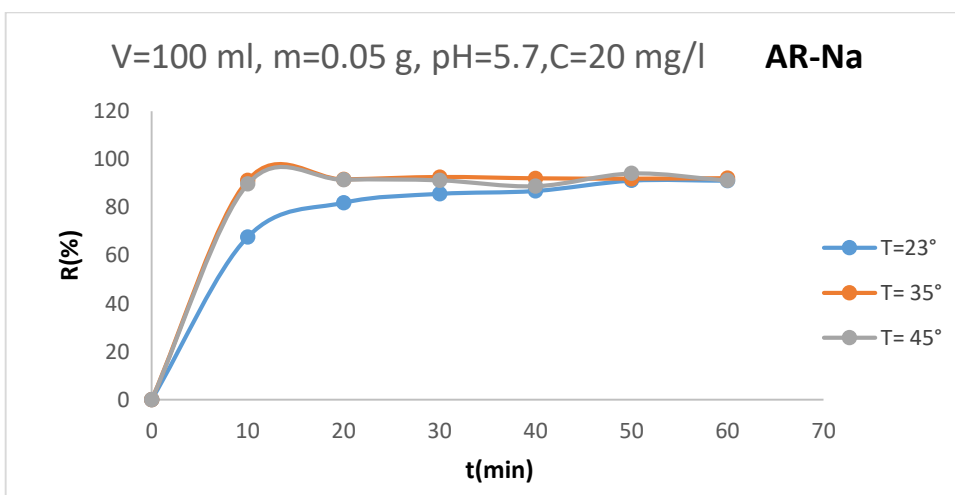


Figure IV.18 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur AR-Na.

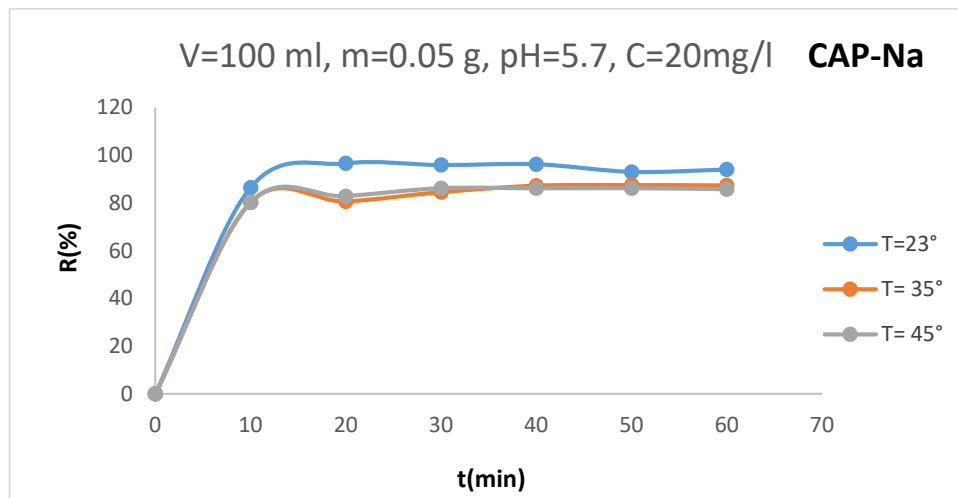


Figure IV.19 : Influence de la température sur l'adsorption de CV sur CPA-Na.

A travers les courbes (figures IV.16, IV.17, IV.18 et IV.19) qui expriment l'effet de la température sur l'efficacité d'absorption, on peut noter :

La température n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant Crystal violet.

IV.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption du CV

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais des deux modèles les plus courants :

IV.4.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre (PPO)

Le modèle PPO est donné par l'expression:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{(Eq IV. 4)}$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots \text{(Eq IV. 5)}$$

Avec :

- k_1 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ;
- q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

La constante de vitesse k_1 , et la quantité d'équilibre d'adsorption q_e , peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'interception entre $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

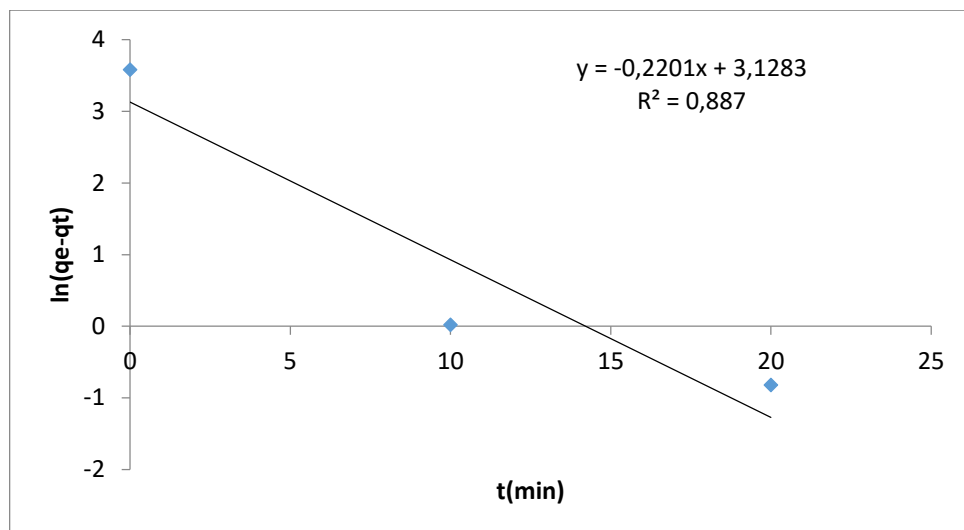


Figure IV.20 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR.

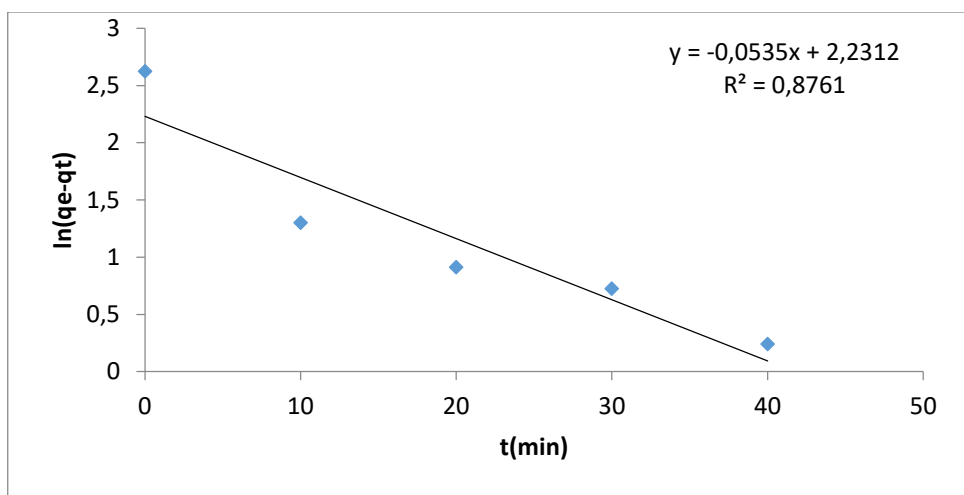


Figure IV.21 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA.

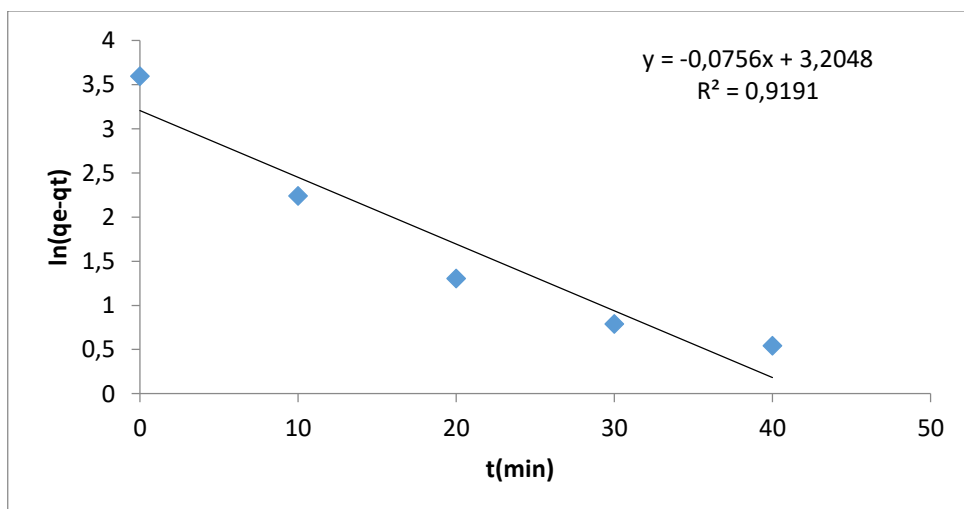


Figure IV.22 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR-Na.

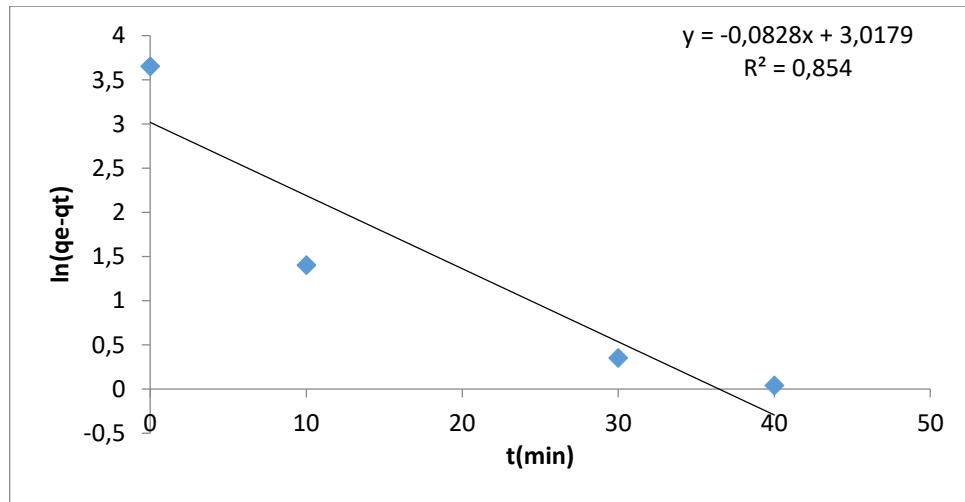


Figure IV.23 : Modèle de pseudo-premier-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA-Na.

IV.4.2. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO):

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(\text{Eq IV. 6})$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots\dots\dots(\text{Eq IV. 7})$$

Avec :

- k₂: La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g/mg/min⁻¹) ;
- q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- q_e: La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

On peut déterminer les valeurs de k₂ et q_e à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/q en fonction de t.

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures suivantes et les constantes obtenues à partir des deux modèles sont rassemblés dans le Tableau (IV.3) :

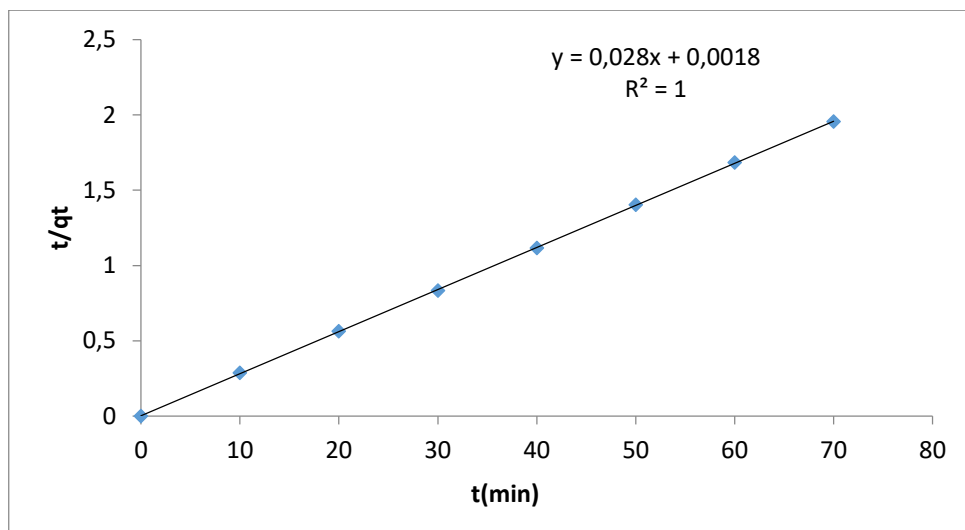


Figure IV.24 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR.

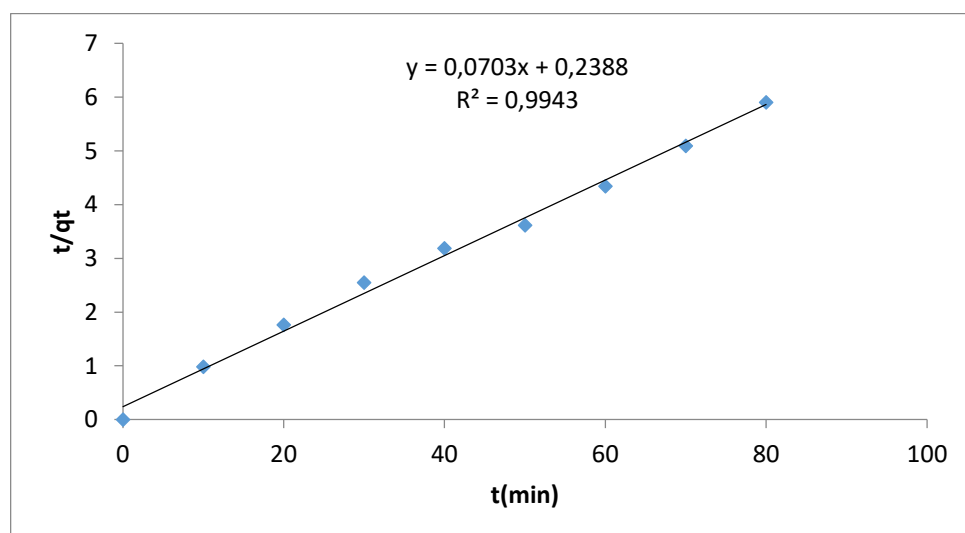


Figure IV.25 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur le CPA.

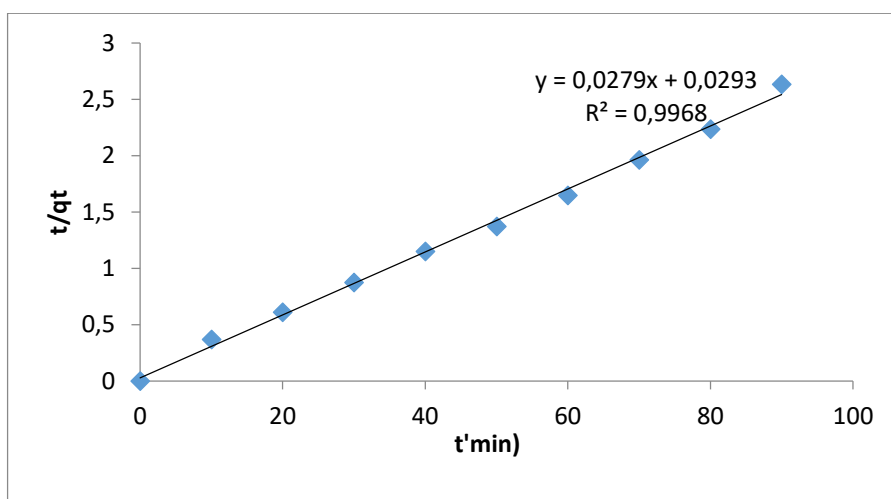


Figure IV.26 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l'adsorption du CV sur l'AR-Na.

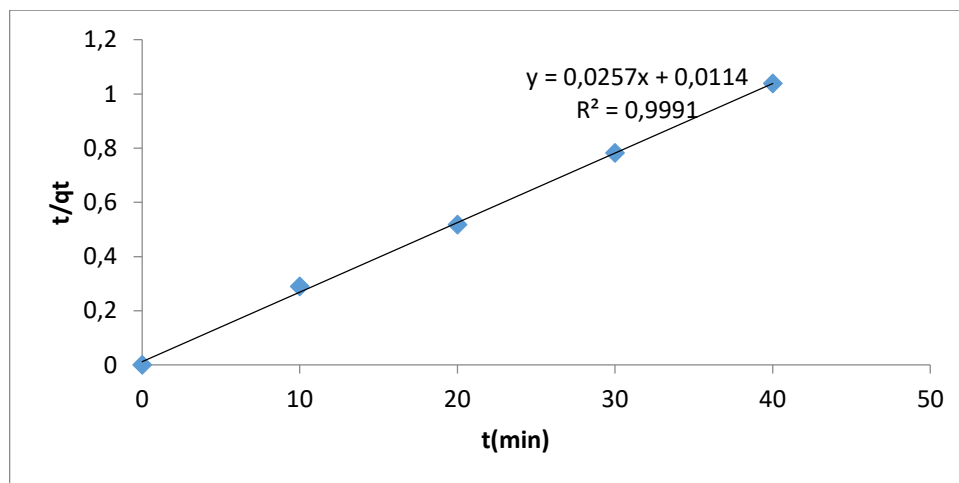


Figure IV.27 : Modèle de pseudo-second-ordre pour l’adsorption du CV sur le CPA-Na.

Tableau IV.3 : Constantes de pseudo premier ordre et pseudo second ordre :

Les argiles	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre		
	q _e exp (mg/g)	q _e calc (mg/g)	k ₁ (min)	R ²	q _e calc (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R ²
Argile purifié	35.96	22.83	0.22	0.887	35.71	0.784	1
Composite (polymère-argile)	13.824	9.31	0.053	0.876	14.28	0.02	0.994
Argile purifié sodique	36.46	24.63	0.075	0.919	37.03	0.025	0.996
Composite (polymère-argile) sodique	38.66	20.43	0.082	0.854	40	0.057	0.999

Le meilleur modèle pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi en fonction du facteur R². D'après les valeurs des coefficients de corrélation présentées dans le tableau IV.3, on remarque que le modèle du pseudo second ordre est plus adapté que les modèles du pseudo premier ordre.

On peut dire que la cinétique d'adsorption des colorants par les différents adsorbants suit le modèle du pseudo second ordre.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est de tester le pouvoir des adsorbants AR, CPA, AR Na et CPA- Na pour l'élimination du Crystal violet.

A cet effet, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des procédés utilisés. Puis nous avons réalisé une étude expérimentale comprenant de comparaison de l'efficacité d'adsorption des différents adsorbants et l'influence de certains paramètres sur l'adsorption pour l'élimination du Crystal violet.

Les résultats obtenus au cours de notre étude ont pu mettre en évidence les considérations suivantes :

La capacité d'absorption de l'argile modifier (argile sodique) est supérieure à la capacité d'adsorption de l'argile purifier.

L'efficacité d'adsorption de l'argile purifiée (AR) est très élevée par rapport au composite argile/polystyrène (CPA) par contre l'efficacité d'adsorption du composite sodique (CPA-Na) supérieure à l'efficacité d'adsorption d'argile sodiques (AR-Na).

Le temps de contact du Crystal Violet sur les adsorbants est atteint à partir d'environ 20 min pour le composite CPA-Na et 30 min pour l'argile AR et 50 min pour CPA et AR-Na.

La masse optimale des adsorbants AR-Na et CPA-Na est de 0,1 g pour 200 ml de solution de cristal violet à 20 mg/l ; mais la masse optimale pour les adsorbants AR et CPA a été estimée à 0,25 g

L'étude de l'effet de la concentration du polluant sur le rendement d'adsorption du CV a montré que :

Le rendement d'adsorption des argiles AR et AR-Na augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, par contre la concentration optimale de Crystal violet est de 20 mg/l pour les composites argile/polymère

Après avoir étudié l'effet de la température sur l'efficacité d'absorption, on constate que la température n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant Crystal violet.

Le modèle du pseudo second ordre est plus adapté que le modèle du pseudo premier ordre.

Basant sur les résultats obtenus par la présente étude, nous pouvons conclure que Les types d'argile qui ont été étudiés sont des biosorbants facilement disponible localement et à faible coût ; ils peuvent être considérés comme un moyen rentable et un biosorbant potentiel pour l'élimination du cv à partir de solutions aqueuses.