

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



UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI MASCARA

Faculté des Sciences et de la Technologie

Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux

Thèse

Pour l'obtention du diplôme de doctorat LMD

Spécialité : Science et technologie

Option : Matériaux et Environnement

Présentée par

MAAZA LAMIA

Adsorption des polluants sur quelques matériaux poreux et sur l'argile intercalée

Thèse soutenue publiquement le 08 / 11 /2016 devant le jury composé de :

Pr. MEDDAH Boumediene	Univ. M.Stambouli. Mascara	Président
Pr. BENYOUCEF Abdelghani	Univ. M.Stambouli. Mascara	Examineur
Pr. FERAHI Mohamed Issam	Univ. d'Oran1, A.Benbella	Examineur
Pr. BOUSALEM Smain	C.Univ. Ain Temouchent	Examineur
Pr. BOUCHEKARA Mohammed	Univ. M.Stambouli. Mascara	Rapporteur
Pr. DJAFRI Fatiha	Univ. d'Oran1, A.Benbella	Co/rapporteur

Année Universitaire 2015-2016

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé dans le laboratoire de Chimie des Matériaux de l'Université d'Oran1 et du laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux de l'Université de Mascara.

Je tiens à exprimer mon entière reconnaissance à Monsieur le professeur **M.BOUCHEKARA** pour m'avoir suivi et encadré tout au long de mon travail.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur **B.MEDDAH** de l'Université de Mascara d'avoir accepté de m'honorer de sa présence pour présider le jury de cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Professeur **A.BENYOUCEF** d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Que Messieurs les Professeurs **B.SMAIN** du centre Universitaire de Ain Tmouchent et **M.FERAHI** de l'Université d'Oran1, trouvent ici l'expression de mes sincères Remerciements pour avoir bien voulu accepter et m'honorer en participant à ce jury.

Je remercie profondément Mesdames les Professeurs **F.DJAFRI** et **A.DJAFRI** de l'Université d'Oran1, de leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

Toute ma gratitude à Monsieur le Professeur **Y.BELMIMOUN** de l'Université de Mascara pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et d'avoir mis tous les moyens à ma disposition.

Je ne pourrais terminer sans avoir une pieuse pensée à la mémoire du regretté **A.BENADRA** Professeur à l'université de Mostaganem, que **DIEU** ait son âme !

Un grand merci et une grande reconnaissance à mes anciens enseignants tous cycles confondus, à tout le corps professoral et administratif de l'Université de Mascara.

Mes remerciements vont également à mes camarades et amis du laboratoire de chimie des matériaux de l'université d'Oran1, Imène, Affaf et Rima pour leur soutien.

Je ne saurais, enfin, passer sous silence le soutien et la patience de mes proches qui m'ont permis de mener ce travail de recherche à terme.

Dédicace

Je dédie cette thèse de doctorat à ma famille, à mes parents dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail de recherche. A mes deux sœurs Aicha Imene et Nessrine Latifa et à mon cher frère Adel.

A toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin et à tous mes enseignants du primaire à l'université. Aux compétences qui croient au dynamisme de l'homme et de son efficacité.

Liste des abréviations

q_{\max} : quantité maximale adsorbée en (mg/g).

q_e : quantité adsorbée en équilibre (mg/g)

ΔH° : enthalpie libre.

ΔS° : entropie

ΔG° : variable d'énergie libre standard de Gibbs

(E_a) : l'énergie d'activation de l'adsorption (J).

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g ou mmol/g).

C : concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).

C_0 : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

V : volume de solution (litre).

a, b : constantes déterminées expérimentalement.

X : quantité d'impuretés fixées (mg ou mmol/l).

m : masse de matériaux adsorbant

X_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse d'adsorbant.

C_s : concentration de saturation.

A : constante déterminée empiriquement.

W : vitesse d'agitation (tour/minutes)

PCN : Point de charge nulle.

ΔG° : la variable d'énergie libre standard de Gibbs (J).

R : la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol K).

T : la température absolue (K).

K_d : le coefficient de distribution ;

λ : longueur d'onde du rayonnement.

n : ordre de la diffraction.

d : distance inter réticulaire séparant deux plans d'une même famille(hkl).

B : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (m/mg).

K_F et $1/n$: les constantes de Freundlich liées à l'adsorption

K_L : la constante de Langmuir liées à l'adsorption

ε : Le degré d'avancement

m_0 : la masse initiale

m_t : la masse à une instants t

m_f : la masse finale .

(ρ) : résistivité soit celle de la conductivité (s)

r : rayon de la particule supposée sphérique

ρ : masse volumique de la particule.

δ : masse volumique de l'eau (1g/ cm³ à 20 °C)

η : coefficient de viscosité de l'eau (10⁻² poise à 20 °C)

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

UV-visible : La spectroscopie ultraviolet-visible

(**MEB**) : Microscope électronique à balayage.

C.E.C : Capacité d'échange cationique.

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

AAS : Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.

(**ET-AAS**) : Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

(**I_g**): l'indice de gonflement.

(**W**) : la teneur en eau

SPC : Sous Produit de Coloration.

SBU : Unités Secondaires de Construction.

MFI : Mobil five

EPA : Environmental Protection Agency.

DCO : Demande Chimique en Oxygène

(**ATD et ATG**) : Analyse Thermogravimétrie

PPO : Le modèle de Pseudo Premier Ordre

PSO : Le modèle Pseudo-Second-Ordre

R_L : paramètre d'équilibre adimensionnel

(**VM**) : vert de méthyle

(**BM**) : bleu de méthylène

(**AR**) : Argile

(**ZEO**) : Zéolithe

Liste des figures

1er janvier 2016

Liste des figures

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Figure I.1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10- dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).....	13
Figure I.2: Jaune 2 (colorant diphénylamine).....	13
Figure I.3: Jaune 11.....	14
Figure I.4: Structure de phtalocyanine.....	14
Figure I.5: structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).....	15
Figure I.6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	15
Figure I.7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	16
Figure I.8: les groupes réactifs du colorant réactif.....	17
Figure I.9: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	37
Figure I.10: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1.[117].....	40
Figure I.11: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1[117].....	41
Figure I.12: Structure des minéraux inters ratifiés [117].....	41
Figure I.13: a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets (Viallis-Terrisse, 2000). b) Représentation schématique (Luckham et Rossi, 1999) de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.....	42
Figure I.14: Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [112].....	43
Figure I.15: Représentation des complexes " sphère interne" et "sphère externe" à l'interface solide-solution [123].....	46
Figure I.16: Nano porosité homogène et modulable [134].....	47
Figure I.17: Unités secondaires de construction (SBU) et leur symbole; entre parenthèses est donnée la fréquence d'apparition. [135].....	47

CHAPITRE II : Technique d'analyse

Figure II.1 : Spectre d'ondes électromagnétiques.....	61
Figure II.2 : Illustration de la loi de Bragg.....	62
Figure II.3 : Principe de fonctionnement du diffractomètre.....	63

Liste des figures

1er janvier 2016

Figure II.4 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.....	68
Figure.II.5. Les principaux types d'isothermes de physisorption.....	68
Figure II.6 : Le tube de graphite.....	72

CHAPITRE III : Synthèse de la zéolithe ZSM-5 et traitement de l'argile de maghnia.

Figure.III.1: Protocole de synthèse de la zéolithe ZSM-5 (Na-ZSM-5).....	76
Figure.III.2: Diffractogramme de l'échantillon ML01.....	78
Figure.III.3: Diffractogramme de l'échantillon LM02.....	79
Figure.III.4: Diffractogramme de l'échantillon.....	79
Figure.III.5: Spectre infra rouge de la zéolithe ZSM-5.....	81
Figure.III.6 : Diffractogramme de la zéolithe ZSM-5 synthétisée.....	82
Figure.III.7: Courbes thermogravimétriques de la zéolithe ZSM-5 (pyrr.).....	83
Figure.III.8: Photo MEB de la zéolithe H- ZSM- 5 (pyrr).....	84
Figure.III.9: Microscopie optique de la ZSM-5.....	84
Figure.III.10 : Spectre infrarouge de l'argile brute.....	86
Figure.III.11 : Diffractogramme de l'argile de Maghnia.....	87
Figure.III.12: Photo MEB de l'argile naturelle.....	88
Figure.III.13: Microscopie optique de l'argile de Maghnia.....	89
Figure.III.14 : Spectre infrarouge de l'argile traitée.....	89
Figure.III.15 : Spectre UV-vis de l'argile brute.....	90
Figure.III.16 : Variation de la sédimentation en fonction de la teneur en Montmorillonite.....	92
Figure.III.17: Traitement chimique de l'argile de Maghnia.....	96
Figure.III.18 : Photo MEB de l'argile traitée.....	97
Figure.III.19 : Spectre UV-vis de l'argile traitée.....	97
Figure.III.20 : Analyse thermogravimétrique de l'argile traitée.....	98

CHAPITRE IV : Adsorption des colorants (BM) et (VM) sur la zéolithe ZSM-5 syntétisée et sur l'argile de maghnia traitée.

Figure.IV.1: Structure moléculaire, (a)spectre visible du bleu de méthylène (BM) et (b) spectre du vert de méthyle (VM).....	103
Figure.IV.2: Cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale (VM) sur (ZEO).....	106
Figure IV.3: Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe.....	107
Figure IV.4: Effet de la masse de la zéolithe sur l'adsorption du(VM).....	108
Figure IV.5: Effet de la température sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe ZSM-5(pyrr).....	109
Figure IV.6 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le (VM) sur la zéolithe ZSM-5(pyrr).....	110

Liste des figures

1er janvier 2016

Figure IV.7: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du (VM) en fonction de la concentration pour la zéolithe ZSM-5(pyrr), le modèle de pseudo-premier-ordre.....	112
Figure IV.8: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du (VM) en fonction de la concentration pour la zéolithe ZSM-5(pyrr), le modèle de pseudo-second-ordre.....	113
Figure IV.9: Modèle de Langmuir du (VM) sur la (ZEO).....	115
Figure IV.10 Variation de $\ln C$ en fonction du temps t (transport externe).....	116
Figure IV.11: Modèle de Freundlich de l'isotherme du (VM) sur la ZSM-5.....	117
Figure IV.12: Influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption du (BM) sur (AR) et (ZEO).....	118
Figure IV.13: l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du (BM) sur (AR) et sur la (ZEO), ZSM-5(pyrr).....	119
Figure.IV.14 : Effet du pH sur l'adsorption du (BM) sur l'argile et la zéolithe ZSM-5(pyrr).....	120
Figure IV.15: Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant à l'équilibre sur l'adsorption du (BM).....	121
Figure IV.16a: Photo MEB de l'argile traité après l'adsorption du bleu de méthylène.....	122
Figure.IV.16b: Photo MEB de l'argile traité après l'adsorption du bleu de méthylène.....	123
Figure.IV.17 : l'analyse par l'EDAX pour la composition.....	123
Figure.IV.18: Isotherme de Freundlich.....	124
Figure IV.19: Isotherme de Langmuir.....	125
Figure IV.20 : Variation de $\ln C$ en fonction du temps t (transport externe).....	127
Figure IV.21 : Détermination des constantes de vitesse du 1 ^{er} ordre d'adsorption du colorant sur l'argile et la zéolithe.....	130
Figure.IV.22: Présentation du modèle de Blanchard.....	131
Figure. IV.23: Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$	135

CHAPITRE V : Adsorption sur la zéolithe ZSM-5 : mesure de la conductivité électrique des métaux.

Figure V.1: Schéma d'une cellule électrolytique.....	148
Figure V.2 : Quantité adsorbée des métaux sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée en fonction du temps.....	149
FigureV.3: Dosage de la conductivité électrique des cations : Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{+} , Zn^{2+} ; adsorbés par la zéolithe à des pH, $5.23 > pH > 6.46$	152
FigureV.4 : Dosage de la conductivité électrique de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} ; adsorbés par la zéolithe à des pH, $5.23 > pH > 6.46$	155
FigureV.5: (a) Dosage de la conductivité électrique du Cu^{2+} (des sels $CuCl_2$, $CuSO_4$) adsorbés par la zéolithe à $pH = 6.34$, et (b) Quantité de Cu^{2+} , adsorbée sur la zéolithe.....	158
FigureV.6: Dosage de la conductivité électrique de Pb^{2+} (des sels $PbCl_2$, $PbSO_4$, $Pb(NO_3)_2$) adsorbés par la zéolithe à $5.35 > pH > 6.51$	160

Liste des figures

1er janvier 2016

FigureV.7 : (a) Dosage de la conductivité électrique de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2 adsorbés par la zéolithe et (b) représentation des quantités de Cu^{2+} (CuCl_2) et Pb^{2+} (PbCl_2).....	164
FigureV. 8 : Conductivité électrique de Ni^{2+} adsorbé par la zéolithe.....	167
FigureV.9 : Dosage de la conductivité électrique de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	169
FigureV.10 : dosage de la conductivité électrique de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adsorbé par la zéolithe.....	171

CHAPITRE VI : Adsorption de Pb^{2+} par l'argile sodique (Naturelle) et l'argile intercalée par une iminothiazoline.

Figure.VI.1 : La molécule imino OMe/OMe à intercaler.....	174
Figures VI.2 : Diffractogrammes des matériaux intercalés.....	176
FigureVI.3 : Spectre IR de l'argile intercalée par l'imino OMe/OMe.....	177
FigureVI.4 : Courbes ATD/ATG de l'échantillon étudié iminoOMe/OMe.....	179
FigureVI. 5 a : Photographies au MEB de l'argile sodique.....	181
Figure VI.5-b : Photographies au MEB de l'argile intercalée.....	181
FigureVI.6 : La courbe d'étalonnage du Pb^{2+}	183
Figure VI.7-a : L'efficacité de l'argile sodée pour Pb^{2+} en fonction de pH.....	185
Figure VI.7-b : Adsorption de Pb^{2+} sur l'argile intercalée en fonction du pH.....	185
Figure VI.8-a : Isotherme d'élimination du Pb^{2+} par l'argile sodée à pH=4.....	188
Figure VI.8-b : Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur l'argile intercalée à pH=6.55...	188
Figure VI.9: Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur l'argile sodée.....	189
FigureVI.10: Isotherme d'élimination de Pb^{2+} sur l'argile sodée selon Langmuir.....	190
FigureVI.11: Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} par l'argile intercalée selon Langmuir.....	190
Figure VI.12: Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur l'argile intercalée selon Freundlich.....	191

Liste des tableaux

1er janvier 2016

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Etude Bibliographique.

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	9
Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.....	17
Tableau I.3: Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds.[83].....	28
Tableau I.4: Sources industrielles et agricoles des métaux présent dans l'environnement [85].....	29
Tableau I.5: Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds.....	29
Tableau I.6 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg).....	31
Tableau I.7 : Formes de quelques métaux dans les eaux.....	32
Tableau I.8 : Principaux effets des métaux lourds [96].....	33
Tableau I.9: Normes des métaux lourds.....	35
Tableau I.10: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [107].....	36

CHAPITRE II : Technique d'analyse

Tableau II.1 : Tableau périodique.....	73
---	-----------

CHAPITRE III : Synthèse de la zéolithe ZSM-5 et traitement de l'argile de maghnia.

Tableau III.1: Pourcentage massique de l'argile de Maghnia.....	85
Tableau III.2: pH et conductivité électrique pendant l'échange cationique.....	99

CHAPITRE IV : Adsorption des colorants (BM) et (VM) sur la zéolithe ZSM-5 syntétisée et sur l'argile de maghnia traitée.

Tableau IV.1: Paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du VM sur la zéolithe.....	110
Tableau IV.2: Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre.....	113
Tableau IV.3: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre.....	113
Tableau IV.4: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale.....	116
Tableau IV.5: Paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.....	117
Tableau IV.6: Quantités adsorbées sur le (AR) et (ZEO) à différentes concentrations initiales du (BM).....	119
Tableau IV.7: Les paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.....	126
Tableau IV.8: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale.....	128

Liste des tableaux

1er janvier 2016

Tableau IV.9: Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren.....	130
Tableau IV.10: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre.....	131
Tableau IV.11: Valeurs du coefficient de distribution à différentes températures pour (AR) et (ZEO).....	133
Tableau IV.12: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du (BM) sur (AR) et (ZEO) à diverses températures.....	134

CHAPITRE V : Adsorption sur la zéolithe ZSM-5 : mesure de la conductivité électrique des métaux.

Tableau V.1 : Guide de la conductivité d'une eau destinée à la consommation humaine.....	145
Tableau V.2: Conductivité molaire ionique a 25°C ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) [11].....	146
Tableau V.3: Conductivités électriques des cations Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; en fonction de volume.....	152
Tableau V.4: Conductivités électriques de : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} , en fonction de volume.....	155
Tableau V.5: Conductivités électriques de Cu^{2+} (des sels CuCl_2 , CuSO_4) en fonction de volume.....	157
Tableau V.6: Conductivités électriques de Pb^{2+} (des sels PbCl_2 , PbSO_4 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en fonction de volume.....	160
Tableau V.7: Conductivités électriques de Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2 en fonction de volume.....	163
Tableau V.8: les conductivités électriques du nickel ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en fonction de volume.....	166
Tableau V.9: rassemble les conductivités électriques de Fe^{2+} et de Fe^{3+} ;.....	169
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en fonction de volume	
Tableau V.10: les conductivités électriques de métaux lourds $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en fonction de volume.....	171

CHAPITRE VI : Adsorption de Pb^{2+} par l'argile sodique (Naturelle) et l'argile intercalée par une iminothiazoline.

Tableau VI.1 : Valeurs des bandes de vibration Infrarouge de l'argile traitée et intercalée par iminothiazolique.....	178
Tableau VI.2 : Les résultats de pH des solutions de Pb^{2+}	184
Tableau VI.3 : Paramètres de Langmuir et Freundlich.....	191

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
CHAPITRE II : THECHNIQUE D'ANALYSE.....	60
CHAPITRE III : SYNTHESE DE LA ZEOLITHE ZSM-5 ET TRAITEMENT DE L ARGILE DE MAGHNIA.....	75
CHAPITRE IV : ADSORPTION DES COLORANTS (BM) ET (VM) SUR LA ZEOLITHE ZSM-5 SYNTHETISEE ET SUR L ARGILE DE MAGHNIA TRAITEE.....	102
CHAPITRE V : ADSORPTION SUR LA ZEOLITHE ZSM-5 : MESURE DE LA CONDUCTIVITEE ELECTRIQUE DES METAUX.....	144
CHAPITRE VI : ADSORPTION DE Pb²⁺ PAR L ARGILE SODIQUE (NATURELLE) ET L ARGILE INTERCALEE PAR UNE IMINOTHIAZOLINE.....	174
CONCLUSION GENERALE.....	194

INTRODUCTION GENERALE

La pollution et la contamination des eaux causées par les déchets de toutes sortes (urbains, ménagers, industriels et agricoles) nécessitent une attention particulière. Aussi, les industries rejettent de grandes quantités d'eaux usées dans la nature présentant un risque de toxicité.

L'industrialisation "galopante" et pas assez cadrée, pose de sérieux problèmes environnementaux qui affectent de près ou de loin la santé et le bien être de l'homme. Les personnes les plus sensibles sont les enfants, les personnes âgées et les malades du cœur ou des poumons. La pollution peut favoriser des maladies et en aggraver d'autres.

Les effets indirects et nocifs sur la santé humaine sont liés à la contamination des eaux par des polluants peu biodégradables qui se concentrent et peuvent se stocker dans les organismes vivants (les poissons par exemple). Nous retrouvons les colorants, les produits phytosanitaires, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les métaux lourds.

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils sont présents dans l'environnement à l'état de traces: mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc, ne sont pas biodégradables et agissent, de façon lente.

Les colorants sont résistants à la dégradation et leur présence dans l'eau peut être dangereuse pour les êtres humains et pour les organismes aquatiques même à très faible concentration.

Introduction générale

2016

D'autre part, certains composés organiques aromatiques, généralement utilisés comme matières premières ou comme solvants sont classés comme produits chimiques dangereux et plusieurs d'entre eux sont des substances cancérigènes et / ou mutagènes.

Il est par conséquent indispensable de traiter les eaux usées, pour préserver la santé humaine et celle de l'environnement. Les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les reverser dans le milieu naturel.

Ces dernières décennies, les chercheurs s'intéressent aux procédés de décontamination des eaux, innovants et peu coûteux.

Actuellement, plusieurs technologies sont disponibles pour l'assainissement de l'eau contaminée, tels que les traitements biologiques (utilisation de produits agricoles, sciures de bois, charbon actif..), l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la photocatalyse, par oxydation chimique avancée, la séparation par membrane et le processus d'adsorption.

Parmi ces différentes technologies, le processus d'adsorption est de loin le plus utilisé, processus économiquement fiable et plus rentable pour un intervalle assez large de concentration de polluants.

Les argiles sont des phyllosilicates à grande surface spécifique (donc une grande capacité d'adsorption), disponible en Algérie.

Notre travail porte sur :

-la synthèse de zéolithes de type MFI (la zéolithe ZSM-5) en présence de la pyrrolidine comme agent structurant.

-l'adsorption de deux colorants (le bleu de méthylène et le vert de méthyle) sur l'argile de Maghnia traitée et sur une zéolithe ZSM-5 synthétisée.

-l'adsorption de micropolluants métalliques (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , ...) sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée.

-l'étude théorique utilisant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

- l'étude de l'adsorption du plomb par l'argile intercalée avec un composé organique (un composé thiazolique).

Le manuscrit s'articule autour de six chapitres:

Chapitre I: La partie bibliographique donne une vue générale sur la pollution, les colorants, les métaux lourds et sur les deux adsorbants, l'argile de Maghnia (traitée et intercalée) et la zéolithe ZSM-5.

Chapitre II: présente le matériel et les méthodes de caractérisation de l'argile et de la zéolithe (diffraction de rayons X, spectroscopie infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage, spectroscopie ultraviolet-visible, la microscopie optique et analyse thermogravimétrique).

Chapitre III: décrit la synthèse et caractérisation de la ZSM-5, le traitement de l'argile de Maghnia et l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur ces deux matériaux.

Chapitre IV: consacré à l'étude de l'adsorption du vert de méthyle par sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée (étude des différents paramètres : effet de masse, température, concentration, temps, pH, étude thermodynamique, isothermes d'adsorption et l'étude cinétique d'adsorption).

Chapitre V: étude des mesures conductimétriques de l'adsorption des micropolluants (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée.

Chapitre VI: Décrit les caractérisations de l'argile de Maghnia intercalée avec une molécule organique (un composé thiazolique) et l'étude l'adsorption de Pb^{2+} sur ce matériau.

Une conclusion générale achève ce travail de recherche.

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Étude bibliographique

I.La pollution.....	5
I.1.Définition.....	5
I.2.Origine de la pollution.....	5
I.2.1.La pollution d'origine humaine.....	5
I.2.2.La pollution d'origine environnementale.....	6
I.3.Les différents types de pollutions.....	6
I.3.1.La pollution diffuse.....	6
I.3.2.La pollution par type ou agents polluants.....	7
I.4.Les colorants.....	8
I.4.1.Historique des colorants.....	8
I.4.2.Généralités sur les colorants.....	8
I.4.3.Utilisation des colorants.....	9
I.5.Classification des colorants.....	10
I.5.1.Classification technologique.....	10
I.5.2.Classification suivant leur synthèse.....	10
I.5.2.1.Les colorants naturels.....	11
I.5.2.2.Les colorants synthétiques.....	11
I.5.3.Classification chimique.....	11
I.5.3.1.Les Colorants azoïques.....	12
I.5.3.2.Les colorants anthraquinoniques.....	12
I.5.3.3.Les colorants du diphenylamine et du triphenylméthane.....	13
I.5.3.4.Les colorants polyméthiniques.....	13
I.5.3.5.Colorants au soufre.....	14
I.5.3.6.Les colorants d'alambic.....	14
I.5.3.7.Phtalocyanines.....	14
I.5.3.8.Les colorants quinoléiques.....	15
I.5.3.9.Colorants indigoïdes.....	15
I.5.3.10.Les colorants xanthènes.....	15

Sommaire du chapitre I

2016

I.5.3.11. Les colorants nitrés et nitrosés.....	16
I.5.4. Classification tinctoriale.....	16
I.5.4.1. Colorants réactifs.....	16
I.6. Propriétés physico-chimique des colorants étudiés.....	17
I.7. Toxicité des colorants.....	18
I.7.1. Toxicité des colorants azoïques.....	18
I.7.2. Toxicité des triphénylméthanes.....	19
I.7.3. Toxicité des colorants indigoïdes.....	20
I.7.4. Toxicité des colorants xanthènes.....	20
I.8. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	21
I.8.1. Les dangers potentiels.....	21
I.8.2. Les dangers à long terme.....	21
I.9. Procèdes de traitement des colorants.....	22
I.9.1. MÉTHODES PHYSIQUES.....	22
I.9.1.1. Adsorption sur la zéolithe.....	22
I.9.1.2. Filtration membranaire.....	22
I.9.1.3. Coagulation/floculation.....	23
I.9.2. MÉTHODES CHIMIQUES.....	23
I.9.3. MÉTHODES BIOLOGIQUES.....	24
I.10. L'adsorption.....	24
I.10.1. définition de l'adsorption.....	24
I.10.2. Types d'adsorption.....	25
I.10.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	25
I.10.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).....	25
I.11. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant.....	25
I.12. Les métaux lourds.....	26
I.12.1. Généralité.....	26
I.12.2. Origines des métaux lourds dans l'environnement.....	27
I.12.2.1. Les sources naturelles.....	28
I.12.2.2. Les sources anthropiques.....	28
I.12.2.3. Les sources d'origine artificielle.....	29
I.12.3. Répartition des métaux lourds dans l'environnement.....	30
I.12.3.1. Contamination des sols.....	30

Sommaire du chapitre I

2016

I.12.3.1.1.Le processus de transfert.....	30
I.12.3.1.2.Répartition des métaux lourds dans les sols.....	30
I.12.3.2.Contamination de l'air.....	31
I.12.3.3.Contamination de l'eau.....	31
I.12.4.Impact toxicologique.....	32
I.12.4.1.Exposition.....	32
I.12.4.2.Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique.....	32
I.12.4.3.Effets sur la santé.....	32
I.12.5.Techniques d'élimination des métaux lourds.....	34
I.12.5.1.Précipitation chimique.....	34
I.12.5.2.Filtration.....	34
I.12.5.3.Adsorption.....	34
I.12.5.4.Extraction liquide-liquide.....	34
I.12.5.5.Procédés biologiques.....	34
I.12.6.Normes et réglementation.....	35
I.13.Les adsorbants.....	35
I.13.1.Principaux types d'adsorbants.....	36
I.13.2.Les propriétés des adsorbants.....	36
I.13.2.1.La surface spécifique.....	37
I.14.l'argile.....	38
I.14.1.L'origine de l'argile.....	38
I.14.2.Structure et classification des minéraux argileux.....	39
I.14.3.Classification des argiles.....	40
I.15.Les smectites.....	42
I.16.Les argiles modifiées.....	43
I.16.1.Les argiles organophiles.....	44
I.17.Les modèles de sorption.....	45
I.18.Les modèles de complexation de surface.....	45
I.19.Les zéolithes.....	46
I.19.1.Structure des zéolithes.....	46
I.19.2.Synthèse des zéolithes.....	48
I.19.3.Applications.....	48
Références bibliographique.....	50

I. La pollution

I.1. Définition

La pollution désigne la dégradation d'une espèce par l'introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème. Les phénomènes géologiques comme une éruption volcanique, une tempête, peuvent eux aussi causer des dégâts.

La notion de pollution appelle donc celle de la contamination d'un ou plusieurs composants des écosystèmes (air, eau, sol), d'un organisme (qui peut être l'être humain) ou d'un groupe d'organismes, ou ayant une incidence sur l'écosystème, au-delà d'un seuil ou norme [1].

I.2. Origine de la pollution

L'origine de la pollution peut être humaine ou naturelle:

I.2.1. La pollution d'origine humaine

Les pollutions d'origine humaine ou anthropiques, sont sous plusieurs formes (qui peuvent culturelles, accidentelles, diffuses, chroniques, génétiques, volontaires, involontaires, etc..). Cette pollution peut être une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement.

Les polluants sont souvent des sous-produits involontaires d'une activité humaine (comme les morceaux de bois, les emballages, les batteries usagées, les pneus, claviers des microordinateurs, les huiles des garages, les déchets hospitaliers, les déchets des laboratoires,) qui jetés sans précautions dans l'environnement.

Nous rencontrons aussi les polluants provenant de phénomènes physiques (la chaleur, la lumière, la radioactivité, l'électromagnétisme,

etc.), dont le degré de toxicité dépend de la dose et de la durée d'exposition.

Cette toxicité est également due :

- a. à la nature du poison, chaque polluant a un caractère et un degré de nuisance.
- b. à sa nature tératogène (qui produit des malformation congénitales).
- c. à la nature à perturber les hormones.
- d. à la nature à détruire la vie (exemple: insecticides) .
- e. à la nature à favoriser certaines espèces au détriment d'autres espèces.
- f. l'introduction d'une espèce, par contamination génétique peut perturber le fonctionnement des écosystèmes, c'est-à-dire l'introduction d'espèces dans un biotope d'où ils étaient absents [1].

1.2.2. La pollution d'origine environnementale

La pollution d'origine environnementale peut être la conséquence directe ou indirecte de catastrophes naturelles (volcans, les éruptions solaires, tempêtes..).

I.3. Les différents types de pollutions

Comme types de pollution nous rencontrons:

1.3.1. La pollution diffuse

La pollution diffuse peut provenir des transports (voitures, avions..., des pots d'échappement), de l'épandage de pesticides... et de la pollution chronique lors d'émissions répétées ou constante de polluant.

a. La pollution biologique:

Les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, sont capables de modifier le fonctionnement du monde vivant. On peut dire que c'est une pollution biologique créée par des taux anormaux de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques. Les

effets allergènes (rhinite, conjonctivite, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation [2].

b. La pollution des sols :

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine urbaine, industrielle ou agricole (utilisation massive d'engrais ou de pesticides s'infiltrant dans les sols).

c. La pollution de l'eau :

La pollution de l'eau peut avoir diverses origines parmi lesquelles:

- l'industrie : de produits chimiques (pesticides, engrais) et d'hydrocarbures, sont une des sources de pollution de l'eau.
- rejets des effluents industriels.
- domestiques (détergents).
- les eaux usées: si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau.

1.3.2.La pollution par type ou agents polluants

a. la pollution industrielle: Les fumées rejetées par les usines contiennent des gaz acides toxiques qui sont entraînés par la pluie (ex: SO₂). On parle alors de pluies acides qui sont néfastes pour la végétation et les êtres vivants. Aussi, les systèmes d'aspiration de poussières dans leur processus de fabrication et rejettent les gaz dans l'atmosphère. Ces gaz retombent ensuite sur les eaux, les sols, les plantes...

b. la pollution radioactive, (produits radioactifs; catastrophe de Tchernobyl): Les radioéléments ont une durée de vie plus ou moins longue et se désintègrent en émettant des rayonnements dangereux. La pollution radioactive est nocifs pour l'homme, même à des doses très

faible, car ils atteignent les cellules et créent des tumeurs (caractère mutagène des radiations).

I.4. Les colorants

I.4.1. Historique des colorants

Les colorants ont existés depuis le début de l'humanité. Ils trouvent des applications dans les peintures et teintures du papier, de la poterie, des cuirs, des textiles et des vêtements...etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ième} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle provenant des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. On utilisait des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite, l'encre et des colorants naturels organiques, surtout dans l'industrie du textile.

C'est en 1856 avec le chimiste anglais William Henry Perkin que l'industrie des colorants synthétiques est née. La tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, l'a conduit à la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique) avec l'obtention d'un brevet. Et depuis d'autres nouveaux colorants synthétiques ont vu le jour avec la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé, qui a révolutionné le processus de synthèse. C'est comme cela qu'au début du 20^{ième} siècle, les colorants synthétiques ont supplantés les colorants naturels [3].

I.4.2. Généralités sur les colorants

Si un colorant est caractérisé par sa couleur, la propriété de teindre est aussi importante. Cette propriété résulte de l'affinité particulière entre le colorant et la fibre, le colorant synthétique doit répondre à un certain nombre de critères : il ne doit pas être de courte durée (il doit posséder une résistance à l'abrasion, une stabilité

photolytique, une résistance à l'oxydation chimique). Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu biodégradables [4].

Le spectre visible s'étale de 380 à 750 nm, c'est dans cette région du spectre que les matières colorantes absorbent les rayonnements lumineux. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [5].

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Le tableau I-1 donne les groupes chromophores classés par intensité décroissante [6].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO= ou -N-OH)	Méthylamine (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamine (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=O)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou NO ₃)	Alkoxy (-OR)
Sulfures (>C-S)	Groupements donneurs d'électrons

I.4 .3. Utilisation des colorants

Les colorants trouvent des utilisations considérables dans de nombreux secteurs: les plastiques, papiers, encre, agro-alimentaire, peintures, matériaux de construction, céramiques, cosmétiques, pharmaceutique, textiles etc. [7].

I.5. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.5.1. Classification technologique

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index ". La composition chimique des colorants est souvent difficile à connaître , il y a souvent une confidentialité sur la composition chimique.

I.5.2. Classification suivant leur synthèse

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [8].

Parmi les colorants organiques, il existe deux catégories suivant leur synthèse :

- ✓ Colorants naturels
- ✓ Colorants synthétiques

1.5.2.1. Les colorants naturels

On les trouve dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux (cochenille, indigo, pourpre). Ils sont très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques mais ils sont soumis à des réglementaires très strictes.

1.5.2.2. Les colorants synthétiques

La synthèse des colorants adaptés à leur utilisation est en pleine expansion. Ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [9].

Les colorants synthétiques sont utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [10].

La dénomination des colorants commerciaux a conduit, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Ensuite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Les fabricants de colorants protègent leurs produits en déposant « des marques protégées », qui ne donnent aucune indication sur la structure, le colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui indique la nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G= green; B= bleu ; 2B = bleu foncé etc.) on peut trouver une qualité (L= résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [11]

I.5.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore .

I.5.3.1. Les Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$. Mais c'est en 1858 que Peter Griess, effectue les premières synthèses et donne la méthode de préparation très générale de ces produits. C'est cette année que le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess [12].

La structure des colorants azoïques un ou plusieurs groupements azoïques (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13,14] et se répartissent en colorants basiques, acides, réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

Une quantité pas négligeable estimée à 10-15% des quantités initiales se perd dans les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement dans les effluents [14]. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements et restent résistants à la biodégradation [4].

I.5.3.2. Les colorants anthraquinoniques

Dans ces colorants le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ils viennent après les colorants azoïques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique (**figure I.1**): , qui est le chromogène [15].

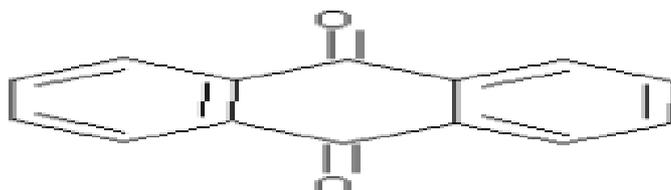


Figure I.1: La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).

1.5.3.3. Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Les triphénylméthanes sont utilisés dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Ces colorants retrouvent aussi comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. Comme exemple, on peut citer le jaune 2 :

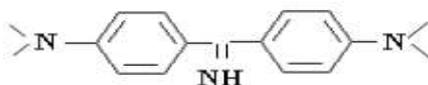


Figure I.2: Jaune 2 (colorant diphenylamine)

1.5.3.4. Les colorants polyméthaniques :

Comme exemple de colorant polyméthanique pour lequel le groupe chromophore est ($-CH=$) ou ($-CR=$) est le jaune 11. Nous donnons la structure de ce colorant:

2016

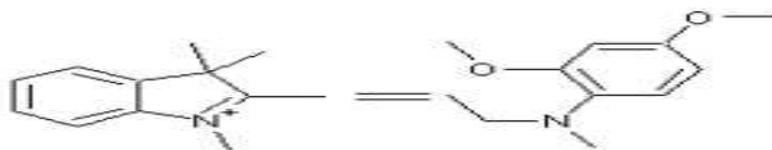


Figure I.3: Jaune 11 .

I.5.3.5. Colorants au soufre

De haut poids moléculaires, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques, ces composés ont une coloration de bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau mais ils ne sont pas résistants au chlore [15].

I.5.3.6. Les colorants d'alambic

De couleur bleue résistante à la lumière et au chauffage constitués de groupements carbonyles sont insolubles dans l'eau. La forme énolique, sous l'action d'une base se transforme en forme soluble, alors utilisable [16].

I.5.3.7. Phtalocyanines

Parmi les phtalocyanines (**figure I.4**), le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [15].

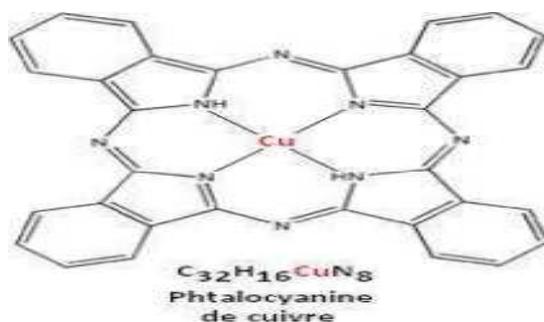


Figure.I.4: Structure de phtalocyanine.

Exemple : phtalocyanine de cuivre.

1.5.3.8. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [16].

1.5.3.9. Colorants indigoïdes

Cette dénomination vient « de l'indigo » bleu violacé. Ces colorants sont utilisés dans les textiles, en pharmaceutiques, en confiserie [17]. La structure de ce colorant (**figure I .5**) est :

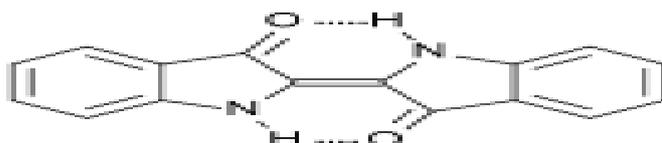


Figure I .5: structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

1.5.3.10. Les colorants xanthènes

Ils sont utilisés comme marqueurs, et peu comme teinture. Mais, leur principales applications est dans l'alimentaire, le cosmétique, textile et impression [18,19]. Ils répondent à la formule (**figure I .6**).



Figure I .6 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

I.5.3.11. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants sont anciens, peu nombreux et sont encore utilisés. Leur structure est simple (figure I.7).

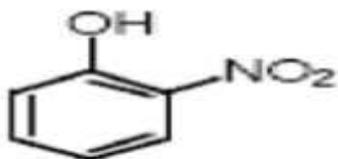


Figure I .7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

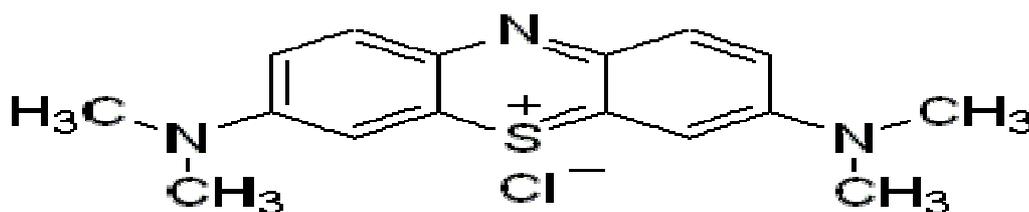
I.5.4.Classification tinctoriale

C'est une classification suivant le domaine d'application.

I.5.4.1.Colorants réactifs

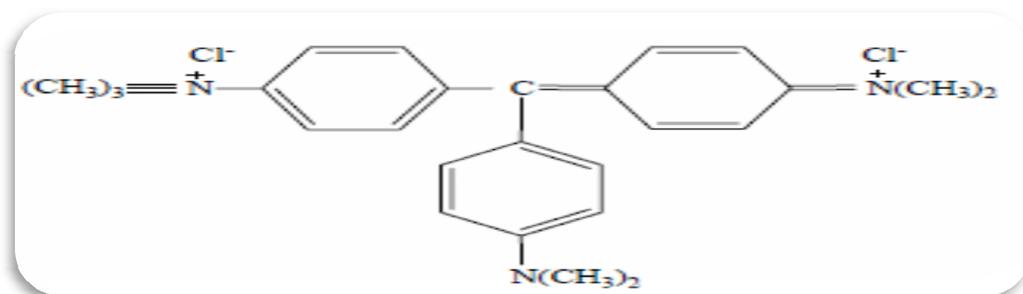
Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est fixé un groupement réactif électrophile pour former une liaison chimique avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides [20].

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [21]. La figure I .8 représente les groupes réactifs du colorant réactif.



a- Bleu de méthylène

2016



b- Vert de méthyle

Figure I .8: les groupes réactifs du colorant réactif

I.6. Propriétés physico-chimique des colorants étudiés

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants appartenant à des familles différentes. Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés

Nom	bleu de méthylène	vert de méthyle
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3$
Appellation chimique	chlorure de bis-(diméthylamino) - 3,7 phénazathionium	Vert de Méthyl
Masse molaire (g/mol)	$319,852 \pm 0,022 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$458,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau (g/L)	$40 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ eau à 20°C $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ éthanol à 20°C	1g dans 55ml d'eau 1g dans 45ml d'acide acétique
$\lambda \text{ max}$	665 ou 662nm	632nm
Structure		
T° fusion	décomposition à $\approx 180^\circ\text{C}$	225°C décomposé
PH	≈ 3	$4.5 \leq \text{PH} \leq 6.5$

I.7.Toxicité des colorants

Des études antérieures[22 ,23] ont montré que les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel.

Chimiquement, on peut dire que leur toxicité est due à leur teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [11].

Miller [24] s'est intéressé à la toxicité des colorants azoïques, donc aux colorants dont la structure comporte des groupes azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

Alanko [25] a reporté dans ses travaux, l'allergie respiratoire aux colorants réactifs.

I.7.1. Toxicité des colorants azoïques

Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [26]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [13, 27, 28].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [26] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [27].

Selon l'EPA [26], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.7.2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [28,29].

Fernandes et al. [30], Rao [31] et Culp et al. [32] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne [33] ou levure [34,35].

Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [32]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [36].

Ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [37]. Aussi, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.7.3.Toxicité des colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et de l'œil. Ils peuvent notamment causer des dommages permanents à la cornée. Ces colorants sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe [38].

Ces colorants provoquent aussi des tumeurs à l'emplacement de leur application [39]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [40,41]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [40,42].

Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [43] et une toxicité à court terme chez le porc [44].

I.7.4.Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [45,46]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [47] et Hawkins et al. [48,49] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [50].

Les colorants xanthènes ont un effet très toxique sur les organismes vivants [22], connu sous le nom d'action photodynamique [51,52].

I.8.Les colorants et leurs impacts environnementaux.

Le principal problème environnemental qui se pose est celui des rejets des effluents industriels, vient après, les émissions chargées dans l'atmosphère et les déchets résistants.

I.8.1.Les dangers potentiels

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse [53].

Manahan [54] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau conduit à l'apparition de prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [55] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L.

I.8.2.Les dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques sont très souvent des composés difficilement dégradables par la biologie naturelle [56].

La bioaccumulation : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans leur organisme des substances chimiques.

Cancer: une grande partie des colorants est toxiques[57]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques [58] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [61].

Les sous produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [59] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [59,60].

I.9.Procèdes de traitement des colorants

Il existe de nombreux procédés de traitements des eaux, notre choix s'est porté sur l'adsorption, méthode simple et impliquant des matériaux pas nocifs pour l'homme et pour l'environnement.

I.9.1. MÉTHODES PHYSIQUES

I.9.1.1. Adsorption sur la zéolithe

La zéolithe ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants.

I.9.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. 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 [62]. La nanofiltration

s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [63]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [64], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I.9.1.3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [65]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : Le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I.9.2.MÉTHODES CHIMIQUES

Nous citons comme exemple, l'oxydation. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables, toxiques et de fortes

concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.

I.9.3.MÉTHODES BIOLOGIQUES

Beaucoup de travaux portant sur cette technique ont été cités dans la littérature [66,67, 68]. Cette méthode est économiquement coûteuse et nous n'allons pas l'utiliser dans nos travaux.

I.10.L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur l'argile présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [69].

I.10.1.définition de l'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 gaz 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 [70]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui

sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I.10.2. Types d'adsorption

I.10.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [71]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [72].

I.10.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [71]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [73]. La physisorption est rapide et réversible.

I.11. Le mécanisme d'adsorption d'un colorant

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant a également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [74,75].

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de

masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant.

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de gradient de concentration du soluté. Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

I.12. Les métaux lourds

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants [76].

A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [77]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables [78].

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent [79].

I.12.1 Généralité [80-81]

Les polluants métalliques sont généralement toxiques, il s'agit des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour l'homme et l'environnement.

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme et pour l'environnementales sont: l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome(Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Certains en très petites quantités, comme le cuivre, le zinc, le chrome, sont nécessaires à l'organisme et peuvent devenir toxiques à des doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre.

En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...).

En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments traces métalliques" qui désignent des composés naturels présents à très faibles concentrations.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants.

En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

I.12.2.Origines Naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement.

Les métaux lourds sont redistribués naturellement sur toute la planète.

Cette redistribution est perturbée par les activités industrielles et technologiques. Le temps de résidence des métaux dans les roches et

leur nature vont évoluer, ils vont former de nouveaux composés métalliques.

Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [82].

I.12.2.1. Les sources naturelles

La contribution des volcans à produire des métaux peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses, résultant de l'activité géothermique [83].

Le **tableau I.3** montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel.

Tableau I.3 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds [84].

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

I.12.2.2 Les sources anthropiques

Les métaux provenant de l'activité de l'homme sont présents sous diverses formes chimiques, assez réactives et entraînant des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent sous des formes inertes [85].

Dans ce cas également les sources anthropogènes sont:

- Activités pétrochimiques (produits chimiques et autres)
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment).
- Incinération de déchets.

- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le **tableau I.4**, donne les sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.

Tableau I.4 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [86]

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.12.2.3. Les sources d'origine artificielle

L'activité humaine a surtout changé la répartition des métaux lourds.

Le **tableau I.5**, rassemble les valeurs moyennes des émissions des métaux lourds. [87].

Tableau I.5: Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds.

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44.000	30.77
Cuivre (Cu)	28.000	38.189
Nickel (Ni)	30.000	55.642
Plomb (Pb)	12.000	331.854
Zinc (Zn)	45.000	131.866

I.12.3.Répartition et devenir des métaux lourds dans l'environnement

I.12.3.1.Contamination des sols

Un sol est contaminé lorsque sa teneur en élément trace est supérieure à la concentration naturelle et constitue une menace pour l'activité biologique [88].

Les contaminations qui affectent les niveaux superficiels des sols, résultent de phénomènes naturels tels que les retombées atmosphériques d'aérosols d'origine volcanique, ou d'actions anthropiques intentionnelles ou non : poussières et dépôts atmosphériques, fertilisants minéraux (cuivre contenu dans les phosphates), pesticides, lisiers et fumiers, boues de stations d'épuration, activités minières, déchets industriels (bâtiments) ou urbains, transports, etc.

I.12.3.1.1.Le processus de transfert [89]

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partie est évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et se dirige alors soit vers les racines des plantes, soit, vers les nappes phréatiques.

I.12.3.1.2.Répartition des métaux lourds dans les sols [90]

Si le métal est soluble, il va passer dans les nappes, la plante, le fruit, s'il est insoluble, il va rester dans le sol et s'accumule. Mais, si le sol est acide, il va faciliter sa mobilisation. Les métaux lourds vont se déplacer vers les nappes phréatiques, les lacs ou absorbés par les plantes.

Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux, le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. **Le tableau I.6** : donne les teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) [91].

Tableau I.6: Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) .

	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		Apports anthropiques
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	Valeurs extrêmes relevées dans les roches	Nature des apports anthropiques
Cadmium (Cd)	0.2	46	2 - 4 - 5
Cobalt (Co)	23	100 - 200	3 - 2
Chrome (Cr)	100 - 200	1 500 - 3 000	1 - 2
Cuivre (Cu)	45 - 70	80 - 150	3 - 4 - 5
Nickel (Ni)	80	2 000	3
Plomb (Pb)	13 - 16	30	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6
Zinc (Zn)	70 - 132	120	3 - 4 - 5 - 6

I.12.3.2. Contamination de l'air [92]

Les métaux lourds transportés par des particules atmosphériques sont nombreux : le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

I.12.3.3. Contamination de l'eau

La dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption sont les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds. Certains processus chimiques peuvent également intervenir, les constantes d'instabilité des différents complexes, et les propriétés physico-chimiques de l'eau (pH, ions dissous, et température) [93]. Les métaux lourds subissent des réductions et des oxydations.

Le tableau I.7, indique les différentes formes sous lesquelles les métaux lourds se trouvent dans les eaux [94].

Tableau I.7 : Formes de quelques métaux dans les eaux.

Ion testé	Fer II	Fer III	Cuivre II	Aluminium III	Zinc II	Chlorure
Formule de l'ion	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Al^{3+}	Zn^{2+}	Cl^-
Réactif	soude	soude	soude	soude	soude	Nitrate d'argent
Couleur du précipité	Vert	rouille	Bleu	Blanc	Blanc	Blanc qui noircit à la lumière

I.12.4.Impact toxicologique

I.12.4.1.Exposition [95]

Les métaux sont absorbés aussi bien par les matériaux inorganiques, que par des matériaux organiques. L'arsenic et le cuivre, sont toxiques sous la forme inorganique et d'autres métaux comme le mercure et le plomb sont toxiques sous les formes organiques.

I.12.4.2.Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique [96]

La pollution par les métaux (Hg, Cd, Pb, As et Cu), même à de faibles concentrations, inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton.

I.12.4.3.Effets sur la santé

Les métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables au bien-être des organismes vivants par contre d'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques (tableau I.8) [97].

Tableau I.8 : Principaux effets des métaux lourds [97].

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveau modéré
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

Des travaux antérieurs ont montré que la toxicité du plomb vis-à-vis du système nerveux et des reins a été bien démontré [98]. Le saturnisme a été la première maladie professionnelle reconnue [99]. La toxicité du cadmium se traduit par des troubles osseux et l'augmentation du taux de phosphatase alcaline [100, 101]. L'exposition chronique à de faibles doses en cadmium provoque des dommages aux tubules rénaux, suivis de protéinurie, lésions pulmonaires, hypertension artérielle [102]. La transformation du mercure en un dérivé alkyle, a été à l'origine de la catastrophe écologique de la baie de Minamata [103]. La contamination par le mercure peut causer des pharyngites, des gastroentérites, des néphrites, des troubles de la circulation ou des dépôts au niveau des neurones.

I.12.5. Techniques d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les métaux lourds dissous des eaux, on a recourt à des procédés comme l'adsorption, la séparation par membrane, l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration.

I.12.5.1. Précipitation chimique

En contrôlant le pH et, par addition dans l'eau, de réactifs de précipitation (sulfures carbonates, phosphates, ...), (méthode de coagulation-floculation), les métaux lourds vont former des flocons, seront ensuite piégés au cours de l'étape de décantation.

I.12.5.2. Filtration

La filtration est une technique de séparation. Les flocons sont retenus au niveau de l'étape de filtration.

I.12.5.3 Adsorption

L'adsorption est une absorption à la surface de l'adsorbant. Le soluté se fixe sur la surface de l'adsorbant. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques et des zéolithes.

I.12.5.4 Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide concerne essentiellement des contaminants minéraux (les métaux) en solution aqueuse, qui sont extraits par un solvant non miscible dans l'eau.

I.12.5.5 Procédés biologiques

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelé biosorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature.

Les bactéries sont les acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants minéraux, ainsi que de la remobilisation des molécules toxiques ou indésirables.

I.12.6 Normes et réglementation

La qualité des eaux est contrôlée grâce aux « normes de qualité de l'eau » [104], il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices **tableau (I.9)**.

Tableau I.9: Normes des métaux lourds.

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels
Mercuré	1 µg/l	-
Argent	10 µg/l	-
Plomb	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j
Chrome total	50 µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr VI)
Arsenic	50 µg/l	-

I.13. Les adsorbants :

Les argiles furent les premiers solides à être utilisées comme adsorbants, vers fin du XIXème siècle arrivent les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, et les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques voient le jour. Depuis d'autres adsorbants utilisés en quantités industrielles, ont fait leur apparition [105]. Les industriels s'intéressent aux adsorbants de surfaces spécifiques supérieures à 100 m².g⁻¹ et pouvant atteindre quelques milliers de m².g⁻¹[106].

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est alors possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [107].

I.13.1.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 I.10**

Tableau I.10: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [108].

Adsorbant	surface spécifique	taille des pores (nm)	porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithe	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gel de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines actives	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.13.2.Les propriétés des adsorbants

Les matériaux poreux sont caractérisés par leur volume poreux. On distingue 3 types de groupes selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la

surface interne de l'adsorbant. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Concernant le charbon actif, les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption [105].

I.13.2.1. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant **Figure I.9**.

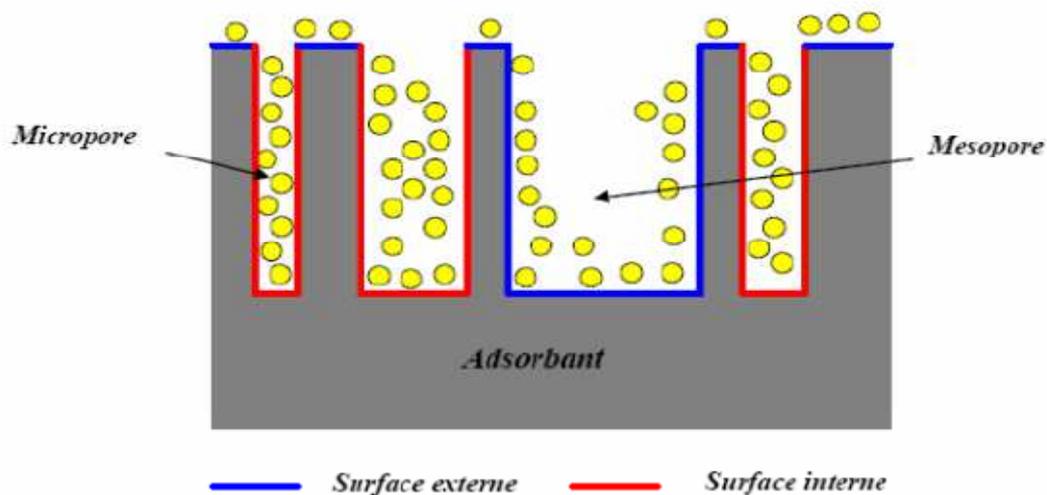


Figure I.9: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [109].

I.14.l'argile

I.14.1.L'origine de l'argile

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux [110], qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [110]. Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les argiles sont caractérisées par des particules très fines (inférieures à 2 microns), petites dimensions à contours irréguliers, qui leur confèrent les propriétés suivantes : la charge et la structure, densité de charge électrique, négative constante sur les surfaces de base et un caractère amphotère dû aux hydroxydes formés aux extrémités des feuillets.

Les argiles possèdent une surface spécifique élevée qui leur permet une grande capacité d'adsorption, des ions métalliques, molécules organiques et des molécules d'eau (hydratation). Ceci peut être défini par un paramètre appelé, capacité d'échange cationique [111]. La présence des charges électriques conduit l'argile à posséder la possibilité de fixation et d'échange ionique.

La montmorillonite est constituée de trois couches avec une grande proportion de silicium.

Et comme il est connu, que l'électro neutralité caractérise une structure cristalline d'un minéral idéal sans substitution, toute altération du réseau cristallin de l'argile fera apparaître des liaisons rompues, donc des valences non satisfaites. Ces liaisons rompues Si-

O, Al-OH, Al-O, sont caractérisées par la présence d'hydroxydes amphotères.

En milieu acide, sous l'action des ions H_3O^+ , nous avons la réaction suivante:



Et en milieu basique, sous l'action des ions OH^- , nous avons la réaction ci-dessous :



M, représente Al^{3+} de la surface de l'argile,

Si la solution ne possède pas d'ions adsorbables, la concentration en ions H_3O^+ est égale à celle de OH^- , c'est ce qu'on appelle le point de charge nulle (PCN), qui correspond à l'égalité des activités MOH_2^+ et MO^- . La connaissance du pH au point de PCN, permet de déterminer le domaine de pH correspondant aux charges positives et aux charges négatives de la surface MOH.

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de "*bentonite*". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites) [112].

L'argile est très utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire,..) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées) [113], pour la stabilité des forages de fait, de ses propriétés rhéologiques [114] ainsi que l'élimination des métaux lourds dans le traitement des eaux contaminées tel est l'objectif de ce présent travail [115].

I.14.2. Structure et classification des minéraux argileux.

Les différents groupes de minéraux argileux se distinguent par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. [116].

I.14.3. Classification des argiles.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes [117].

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 7Å (figure I.11). Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type kaolinite [118] et les familles voisines dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

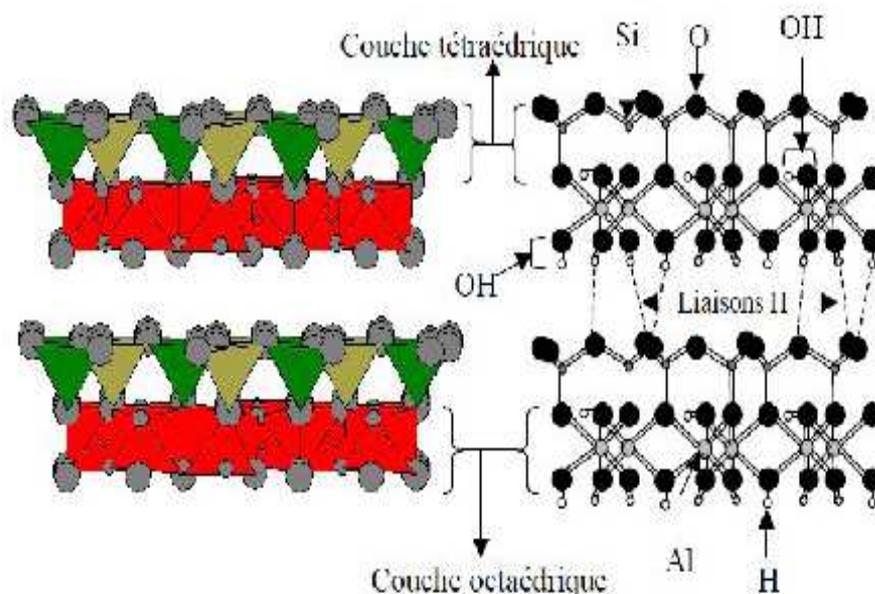


Figure I.10: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1. [117].

Minéraux à 10 Å : Le deuxième 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. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type smectites (figure I.11) .

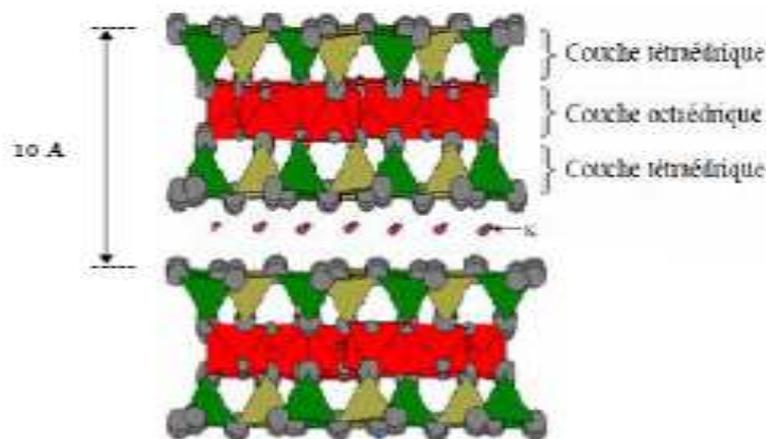


Figure I.11: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2:1 [117].

Minéraux à 14 Å : Ce troisième type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, son épaisseur est d'environ 10 Å et dans les *Minéraux interstratifiés* : l'épaisseur est de 14 Å (figure I.12).

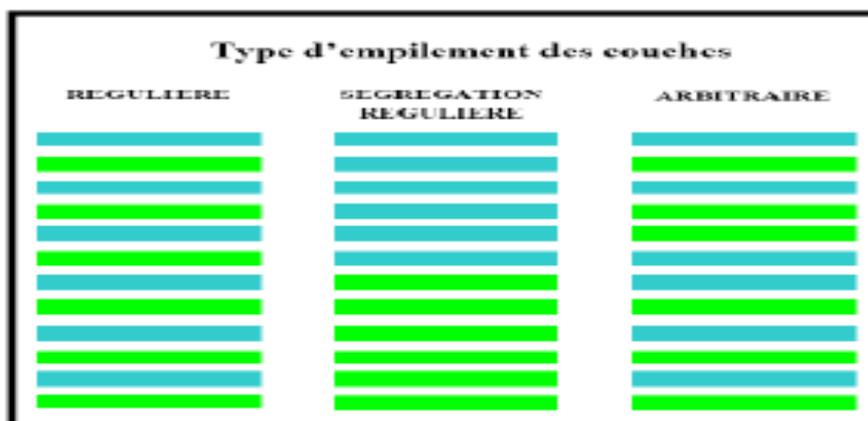


Figure I.12: Structure des minéraux intersratifiés [117].

I.15. Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constituées par une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques (figure I.13). La constitution minéralogique la plus importante de cette famille est la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [113]. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns [117].

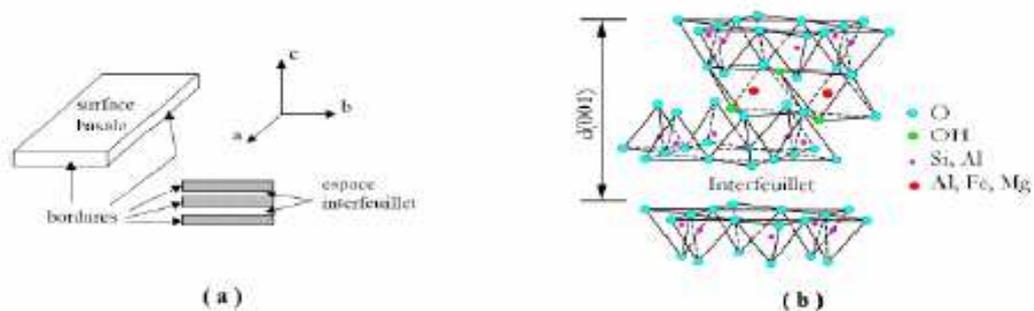


Figure I.13: **a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets (Viallis-Terrisse, 2000). **b)** Représentation schématique (Luckham et Rossi, 1999) de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14\AA [119]. La charge élevée de ces argiles due essentiellement à la substitution cationique dans les couches octaédriques (Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+}) et/ou dans les couches tétraédriques (Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}) (figure I.13b), entraînant un déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé.

Cette charge est donc [120] permanente, négative et dépendante de pH.

Et c'est les cations compensateurs qui viennent se loger dans l'espace interfoliaire afin de combler le déficit de charge [120], (figure I.14). Cette possibilité de "gonflement" conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes".

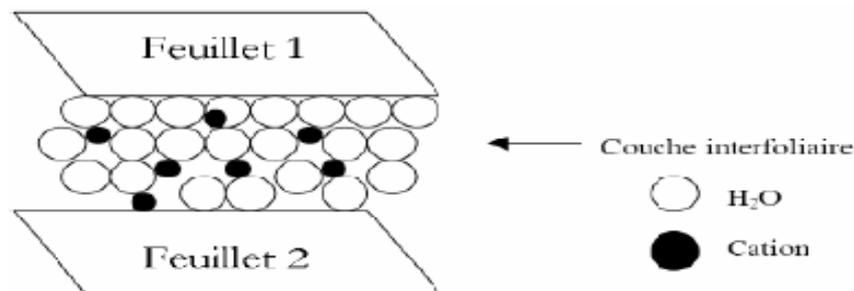


Figure I.14 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [112].

La montmorillonite est une argile dioctaédrique [116]. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li etc. Il peut aussi être remplacé jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites [114].

I.16. Les argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique

On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

I.16.1. Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines.

Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques.

L'utilisation de nouveaux adsorbants moins coûteux à base d'argile naturelle intercalée comme catalyseur a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au delà de laquelle les intercalaires organiques sont décomposés conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption. [121]

Le procédé d'adsorption sur les argiles organophiles, montre une efficacité et une performance importante pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les colorants et les métaux lourds.

Plusieurs études sont publiées concernant l'adsorption de ces polluants par les argiles, nous nous proposons de présenter en revue, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ce domaine, parmi ces études, on cite :

Un des premiers articles publié fut celui de *Smith, 1934* où il étudia l'interaction des argiles avec la nicotine. Cependant, les propriétés

adsorbantes de matières organiques des argiles étaient connues par l'homme approximativement 7000 ans avant JC (*Lagaly, 1984*). [122]

I.17. Les modèles de sorption

Les données de sorption sur les minéraux argileux sont généralement interprétées par deux mécanismes différents agissant séparément ou simultanément :

L'échange ionique, qui correspond à une compétition entre le cation considéré et le cation de l'électrolyte [123]. Ce mécanisme, qualifié de non spécifique, est majoritaire à faible pH et pour des forces ionique relativement faible ($I < 0,1M$) [124]. La majorité des données de sorption obtenues pour des cations monovalents, tel que le sodium, le césium ... est généralement interprétée grâce à ce seul processus [109].

La complexation de surface, fortement dépendante du pH, correspond à une adsorption spécifique en bordures des feuillets La majorité des données de sorption des cations di et trivalents sur les matériaux argileux est interprétée en faisant intervenir simultanément les deux mécanismes [124].

I.18. Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories [125].

Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne.

Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (**figure I.15**).

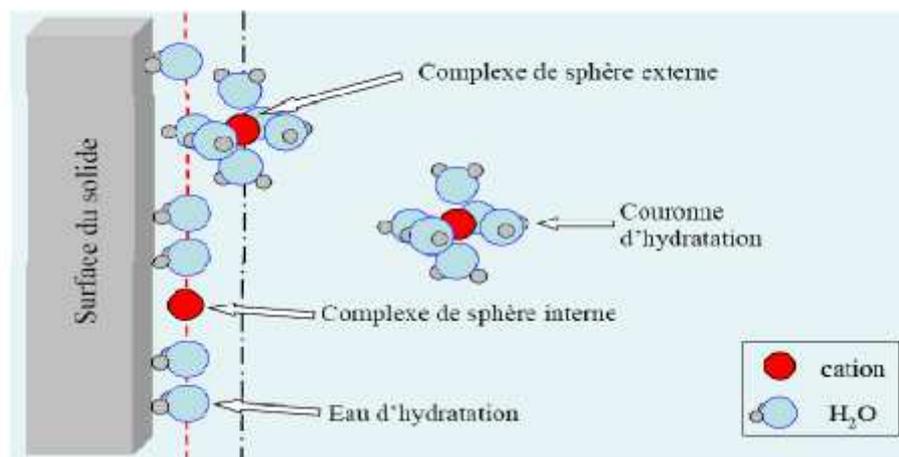


Figure I.15 : Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe" à l'interface solide-solution [125].

Généralement, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voir covalente [125].

I.19. Les zéolithes

Le terme zéolithe vient du grec "zéo" et "lithos" qui signifie "pierre qui boue". Elles ont été découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois A.F. Cronsted [126] dans des roches basaltiques, et issues d'un processus de synthèse hydrothermale et sont les solides les plus étudiés dans le monde.

I.19.1. Structure des zéolithes

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline est faite d'un enchaînement de tétraèdres TO_4 à sommets oxygénés communs. T représente généralement le silicium (SiO_4) ou l'aluminium (AlO_4^-) et il se trouve au centre du tétraèdre. Le silicium peut être remplacé par le germanium, et l'aluminium par le gallium.

L'arrangement des tétraèdres (SiO_4 et AlO_4^-), se coordonnent par les atomes d'oxygène, forme des sous-unités. Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : la maille [127].

Le remplacement du Si par Al est responsable de la charge négative. Ces charges négatives nécessitent la présence de cations et l'électroneutralité est assurée par la présence de cations de compensation (alcalin, alcalino-terreux) dans les canaux et les cavités.

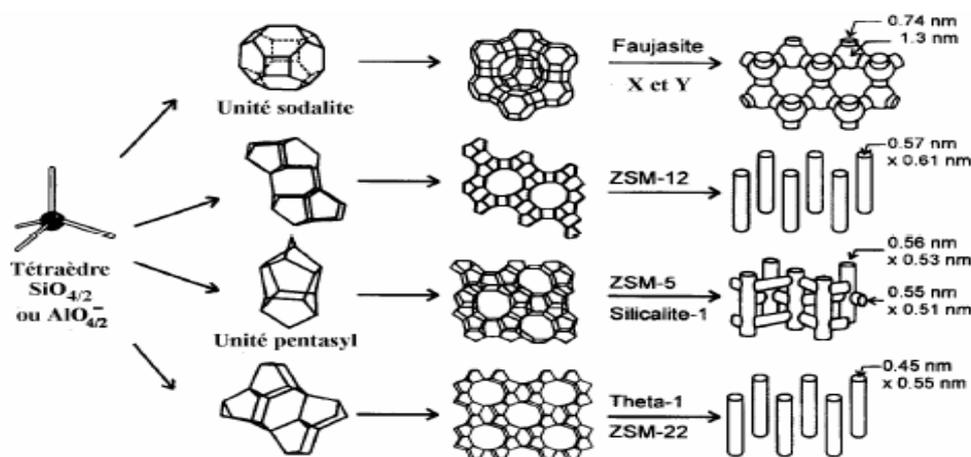


Figure I.16: Nano porosité homogène et modulable [128].

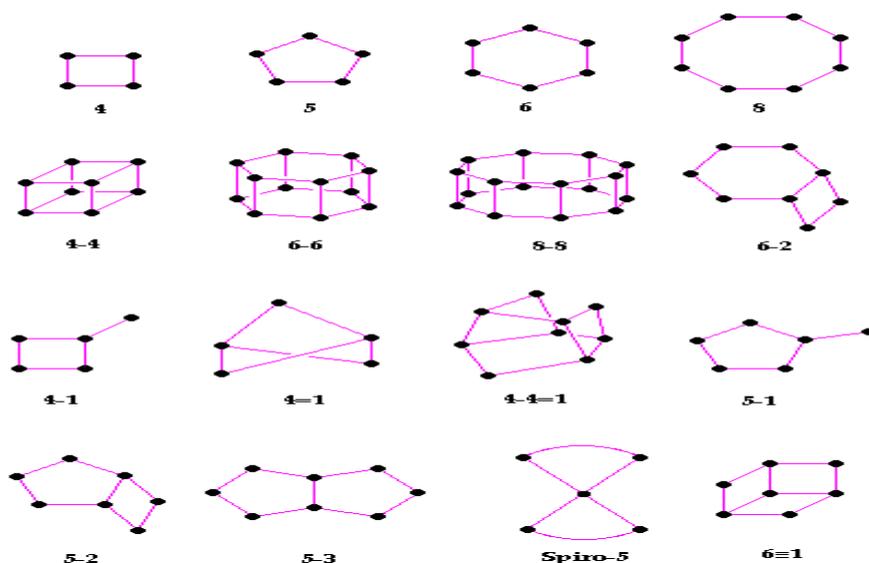


Figure I.17 : Unités secondaires de construction (SBU) et leur symbole; entre parenthèses est donnée la fréquence d'apparition. [129]

Chaque arête correspond à une liaison Si-O-Si.

Pour les applications industrielles on a recours à des zéolithes pures, d'où l'utilité de les synthétiser. Plusieurs facteurs peuvent intervenir sur la synthèse des zéolithes :

- la valeur du rapport Si/Al, il varie de un à l'infini.
- l'agitation
- le temps de cristallisation
- la nature du structurant

I.19.2.Synthèse des zéolithes

La première synthèse hydrothermale a été réalisée en 1862 par St Claire Deville [130]. Dans les années 1940, Barrer [131] synthétisa une grande partie des zéolithes naturelles en utilisant des conditions de synthèse très proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, à savoir une température supérieure à 200°C et des pressions supérieures à 100 bar. Plus tard, dans les années 1950, des zéolithes n'ayant pas d'équivalents naturels ont été obtenues dans des conditions de synthèse plus douces ($T \sim 100^\circ\text{C}$ et sous pression autogène). Un peu plus tard, Flanigen et coll. [132] ont réussi à obtenir un matériau purement silicique (la silicalite-1 de type structural MFI, Mobil Five). La richesse en silicium de ces matériaux leur donne une excellente stabilité thermique.

I.19.3. Applications

L'échange cationique par le cation de compensation fait que ces matériaux trouvent des applications comme adoucissant dans les lessives en substituant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par un ion Na^+ .

Ces matériaux sont très employés comme catalyseurs dans les réactions de chimie organique. La première utilisation des zéolithes comme adsorbants dans le séchage de gaz réfrigérants et de gaz

naturels remonte à 1955. L'adsorption est proposée ces dernières années comme technique de traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] **Encyclopédie Larousse**, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.
- [2]. Synergie entre pollens et polluants chimiques de l'air: les risques croisés, Environnement, Risques Santé. Volume 1, Numéro 1, 42-9, Mars - Avril 2002.
- [3]. **Encyclopédie UNIVERSALIS**, Les colorants, 2003.
- [4]. **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette**, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [5]. **U. Pagga, D. Brown**, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [6]. **L.Zhenwang , L.Zhenluc, L.jranjan** , The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th world conference on non-destructive testing 15-21 october 2000.
- [7]. **J.Belegald**, Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Editions techniques ; pp 5. (1987).
- [8]. **M. Dore**, Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition 1989 Paris.
- [9]. **G.Simont**, Guide des techniques de l'ennoblissement textile. CHAPITRE 11, édition industrie textile 1982.
- [10]. **J.Griffiths**, Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [11]. **H. Zollinger**, Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y.(1991).
- [12]. **R. Perrin., J.P. Scharef**, Chimie industrielle.Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [13]. **DEPA (Danish Environmental Protection Agency)**, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [14]. **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem**, 140(2001),87-92.

- [15]. **M. Stolte, M. Vieth**, *Acta Endosc*, 31 (2) (2001)125–130.
- [16]. **C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet, Gynecol.** 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [17]. **S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs**, *Pharmacol. Rev.* 43(1991) ;109–142.
- [18]. **A. Colin**, *Chimie organique. Tome 2 éditions paris.* (1970).
- [19]. **E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel**, *Cancer Res.* 39(1979). 4412-4417.
- [20]. **N. Rosenberg, X. Rousselin**, *Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114.* 1988
- [21]. **M. Hedyatullah**, *Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.*
- [22]. **A. Anliker**, *Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74.* 1979
- [23]. **K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew**, *Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648.* 1981
- [24]. **L'industrie au Regard de l'environnement.** Site électronique :
<http://www.nord-pas-de-calais.drivre.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [25]. **EPA**, *Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3,* 1998.
- [26]. **IARC (International Agency for research on cancer)**, *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France .* (1982)
- [27]. **S.Tsuda., N.Masusaka. H.Madarame**, *The comet assay in eight mouse organisms result with 24 azo compounds. Mutations research 465(2000) 11-26.*
- [28]. **R.D. Combes., R.B. Haveland-Smith**, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2) 101-243.* (1982).
- [29]. **B.P. Cho., T. Yang., L.R.Blankenship**, *Chem. Res. Toxicol.* 16(2003), 285-294.
- [30]. **C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao**, *Carcinogenesis 12 , 839-845.* (1991).
- [31]. **K.V.K. Rao**, *Toxicol. Lett.* 81 (1995), 107-113.

- [32]. **S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich**, Mutation research (506/507) (2002)55-63.
- [33]. **C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka**, J. Soc. Dyers Colour 97 (1981).
- [34]. **K. Kwasniewska**, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34(1985), 323-330.
- [35]. **J.A. Bumpus., B.J. Brock**, Appl. Environ. Microbiol. 54(1988), 1143-1150.
- [36]. **W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee**, Enz. Microbioal Techn. 22 (1998), 185-191.
- [37]. **W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu**, Mutation Research 58(1978),269-276.
- [38]. **C.L. Jenkins**, Arch. Environ. Health 40 (5) (1978)7-12.
- [39]. **O. Yoshida., T. Harada., M. Miyagawa., T. Kato.**, Igaku No. Ayumi 79 (1971) 421-422.
- [40]. **D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf**, Urology 9 (2) 1977) 180-181.
- [41]. **W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica**, J. Urol. 100 (1968),775-778.
- [42]. **T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli**, J. Urol. 116 (1976) 132-133.
- [43]. **K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka**, Endoscopy 14 (4) 119-123. (1982).
- [44]. **J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth**, Food Cosmet. Toxicol. 13 (2) (1975), 167-176.
- [45]. **I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli**, Food Cosmet. Toxicol. 7(1969), 17-24.
- [46]. **J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz**, Environ. Entomol. 4(1975) , 883-886.
- [47]. **J.G. Burg., J.D. Webb. F.W. Knapp., A.H. Cantor.**, J. Econ. Entomol. 82 (1989) 171-174.
- [48]. **J.A. Hawkins**, In: **J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors)**, Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the

ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339. (1987)

[49]. **J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz**, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.

[50]. **J.A. Hawkins., R.R. Evans., T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler**, *Vet.Parasitol.* 17 (1985),229-238.

[51]. **J.D. Spikes, R. Straight**, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967), 409-436.

[52]. **T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler**, *Environ. Entomol.* 2 , (1973)1092-1096.

[53]. **UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS)**; Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>. (2006).

[54]. **S.E. Manahan**, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).

[55]. **N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson**, *JSDC*, 114 (1998) 38-41.

[56]. **P. Cooper**, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press. 1995

[57]. **R. Ganesh**, *Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.:* Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.

[58]. **M.A. Brown, S.C. Devito**, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405-414.

[59]. **Santé Canada, mars (1999)**, Chloration de l'eau, votre santé et vous.

[60]. **C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor**, rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, p. 3. (1998)

[61]. **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).

[62] **J.R. Easton**, *The dye maker's view*, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, *Society of Dyers and Colourists: Bradford, England*. p. 9-21.

- [63] **J.S. Taylor, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [64] **V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli**, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [65] **B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele**, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733-3738.
- [66] **C. Anselme, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevialle, 1996, pp. 401-1087.
- [67] **S. Papic, N. Koprivanac, A. L. C. Bozic**, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.
- [68] **M. Adosinda, M. Martins, L. Nelson, A. J.D. Silvestre, M. J. Queiroz**, Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes, *Chemosphere* 52 (2003) 967-973.
- [69] **T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel**, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [70] **N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [71] **R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu**, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [72] **M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla**, *Langmuir* 14 (1998) 1880-1886.
- [73] **N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron**, Editors, Springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [74] **M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futralan, M-W Wan**, Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 646-653.

- [75] **L. Yu, Y-M Luo**, The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *J. of Environmental chemical Engineering* 2 (2014) 220-229.
- [76] **D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele Jr.**, *Colloid Interface Sci.* (2006).
- [77] **D. Mohan, K.P. Singh**, *Water Res.* (2002).
- [78] **R. Naseem and S.S. Tahir**, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.*, (2001) 3982–3986.
- [79] **Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, Le Cloirec P**, *Environ. Sci. Technol.* (2002) 2067–2073.
- [80] **D.C. Adriano**, Trace elements in the environment. Springer Verlag, New York. (1986).
- [81] **J. E. Fergusson**, Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants. *New Zetland journal of science.* (1980).
- [82] **Académie des science**, Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion. (1998).
- [83] **D. Darmendrail, D. Baize, J. Barbier, P. Freyssinet, C. Mouvet, I. Salpéteur, P. Wavrer**, Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, (2000).
- [84] **J.M. Brignon, L. Malherbe, S. Soleille**, Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau – Fiches de données technico-économiques. Rapport final, INERIS DRC-MECO-2004-59520. (2005).
- [85] **A B. Mckenzie**, Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrohic peats. *The science of the total environment*, (1997).
- [86] **M. Miquel**, Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. (2001)

- [87] - **J.C. GALLOO, R. GUILLERMO**, *Analysis.*, (1989), 576-580. (2004).
- [88] **M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Lobet, J. L. Domingo**, Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. (1995).
- [89] **L. Marcos**, Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). (2001).
- [90] **L. Citeau**, Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de doctorat de l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (INA-PG). (2004).
- [91] **D. Baize**, Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols de France. Versailles, Inra Editions. (1997).
- [92] **H. Veeresh**, Sorption and distribution of adsorbed metals in the soils of india applied geochemistry, 1723-1731. (2003).
- [93] **D. Gaujous**, La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire. Technique et documentation, Ed Lavoisier, Paris. (1993).
- [94] **O.M.S.**, « The Hazards to health of persistant substances in water » (April 1972) HELINSKI.
- [95] **F. Ramade**, Ecotoxicologie. (2ème édition). Masson, Paris. (1979).
- [96] **N.H.Tarras-Wahlberg, A Flachier, S. N. Lane, D. Sangfors**, Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Sci Total Environ* ; (2001).
- [97] **El, Hraiki, A, Kessabi M, Sabhi, Y, Bernard, P, Buhler, DR**, Contamination par le cadmium, le chrome, le mercure et le plomb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. *Rev Med Vet.* (1992).
- [98] **CP, Rooney, RG, McLaren, and RJ, Cresswel**, Distribution and phytoavailability of lead in soil contaminated with lead shot. *Water Air and Soil.* 116 (1999).

- [99] **R. Derache**, Toxicologie et sécurité des aliments. Paris: Tech Doc-Lavoisier, (1989).
- [100] **K. Nomiya**, Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. Proceeding of the international conference Health. Nashville (Tennessee) Pergamon Press, (1973)
- [101] **D. Purves**, Trace element contamination of the environment. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier. (1977).
- [102] **S. Bertouille**, Absorption et localisation du cadmium chez le soja. Mémoire de licenciés en sciences botaniques, Université catholique de Louvain,. (1978).
- [103] **Ui, J, Kitamura, S. Mercury in the Adriatic**, Mar Pollut Bull (1971).
- [104] **WHO**, Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets, Colorant.
- [105] **L. Ming Sun, F. Meunier**, Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur,-Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730,(2003), p1-8.
- [106] **N. J. Krou**, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [107] **N. Petit**, Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).
- [108] **L.M. Sun et F. Meunier**, Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.
- [109] **C.C. Manole**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [110] **A. Besq, C. Malfoy, A. Pantet, P.Monnet, D. Righi**, «Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds». Applied Clay Science 23 (2003) 275-286.

- [111] **G. Chauvel**, Monnier. «Sur signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux». C. R. Acad. Sci., 264, series in geology, 1953.
- [112] **S. Laribi, J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib**, «Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays Rheol». Acta 44, 262-269 (2005).
- [113] **N. Jozja**, «Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité». Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [114] **A. Besq**, «Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil». Thèse de doctorat (2000) de l'Université de Poitiers.
- [115] **M. Hajjaji et H. El Arfaoui**, «Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco». Applied Clay Science 46 (2009) 418-421.
- [116] **S. Caillère, S. Hénin and M. Rautureau**, «Minéralogie des argiles» Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982).
- [117] **P. Dion, J.F. Alcover, F. Bergaya, A. Ortega, Lewelly PL and Rouquerol F.**, Clay.
- [118] **G. Pédro**, Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol). Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).
- [119] **H. Viallis-Terrisse**, « Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles». Thèse de doctorat (2000). Université de Bourgogne.
- [120] **E. Tombacz, E. Illés, Majzika et Klumppe**, The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles, organic Geochemistry, 2004. Vol. 35, pp. 257-267.
- [121] **M.F. Abou Taleb et al.** 2012 « Radiation synthesis, characterization and dye adsorption of alginate - organophilic montmorillonite nanocomposite. Carbohydrate

Polymers 87, 2263– 2269 ».

[122] **Hassina. Zaghouane.Boudiaf**, 2011 « Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif ».

[123] **M. J. Avena et C. P. De Pauli**, « Proton adsorption and electro Kinetics of an Argentinean montmorillonite». J. Colloid Interf. Sci., 1998, 202, pp. 195-204.

[124] **L. Sigg, P. Behra, and W Stumm**, (2001). Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Dunod, Paris, 567 pp.

[125] **A. Marchat**, «Fixation du Cadmium par une Hydroxyapatite Phosphocalcique- Etude Cinétique et Thermodynamique». These de doctorat. (2005). Université de Limoges.

[126] **A.M., NOLEN, S.L., GESS, P.S., BAESEN, T.A**, Control Odors from CPI Facilities, Chemical Engineering Progress, Vol. 88, N°12, 1992, p 53-61.

[127] **I. NADEAU**, Comment Traiter les Composés Organo-Volatils d'Origine Industrielle, L'environnement, N°1564, Janvier/Février 1998, p 49-52.[134] A.F. Cronstedt., Akad ., Handl., Stockholm, 1756, p120.

[128] **A. Léonard** ., *Les matériaux nanoporeux dans le monde agroalimentaire*, Pipais, 2009, p 28.

[129] **D.W. Breck.**, Zeolite molecular sieves, Structure, Chemistry and Uses, Wiley, New York, 1974.

[130] **A. Léonard** , *Les matériaux nanoporeux dans le monde agroalimentaire*, Pipais, 2009, p 28.

[131] **C. Knight., S.D. Kinrade., J. Phys**, Chem. B. 106, 3329, 2000.

[132] **T. B. Reed., D. W. Breck.**, J. Am. Chem. Soc., 5972, 1956, p78 .

CHAPITRE II :
THECHNIQUE D'ANALYSE

Chapitre II : Techniques d'analyses

II.1.Spectroscopie infrarouge (IR).....	60
II.2.Diffraction des rayons X.....	61
II.2.1.Diffraction de poudre.....	62
II.2.2.Principe de l'appareillage.....	63
II.3.La spectroscopie ultraviolet-visible.....	64
II.4.Microscope électronique à balayage (MEB).....	64
II.5.Analyse thermogravimétrique.....	65
II.6.La microscopie optique.....	66
II.7.Analyse conductimétrique.....	66
II.8.Adsorption.....	67
II.8.1.Mesures d'adsorption.....	68
II.8.2.Modèle de Langmuir.....	69
II.8.3.Modèle de Freundlich.....	70
II.9.Affinité des cations.....	71
II.10.Spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et (ET-AAS).....	71
Références bibliographiques.....	74

Après la synthèse, il est nécessaire d'identifier la texture et la structure de chaque échantillon. Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées sont :

1. La diffraction des rayons X.
2. La spectroscopie infrarouge.
3. Spectrophotométrie UV-VIS du solide
4. La microscopie électronique à balayage.
5. Analyse thermogravimétrique.
6. La microscopie optique.

II.1. Spectroscopie infrarouge (IR).

La spectroscopie repose sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à différentes fréquences. Cette technique est très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides.

Les longueurs d'onde du rayonnement infrarouge sont absorbées par les molécules si la fréquence de ce rayonnement concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, la configuration électronique des atomes n'étant pas affectée.

2016

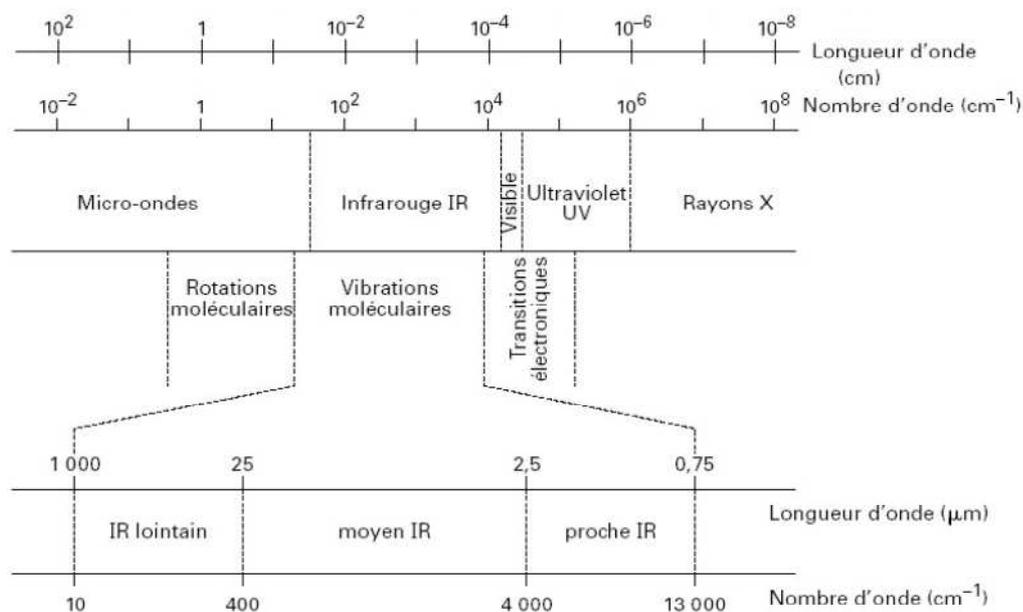


Figure II.1 : Spectre d'ondes électromagnétiques

La position des bandes d'absorption va dépendre de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [1,2].

de 1 mg d'échantillon et de 100 mg de ATR sont intimement broyés en fine poudre puis pressé en fin feuillet. Ce feuillet est ensuite déposé sur un support qui est placé dans la cellule du spectrophotomètre. Les spectres infrarouges de nos échantillons sont réalisés à l'aide d'un appareil, Infrarouge Bruker alpha, Platinum ATR.

II.2. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de courtes longueurs d'onde (0,1 à 10Å). En cristallographie, ce sont les rayons x de grande énergie, donc de courtes longueur d'onde, qui sont utilisés (0,1 à 2,5Å).

Les rayons x sont produits par le bombardement des électrons projectiles de la cible (l'anode). Lorsqu'ils frappent la première couche d'atomes de la surface d'un solide cristallin sous un angle θ ,

des rayons x sont diffractés. Les rayons non-réfléchis se dirigent vers la deuxième couche d'atomes où une seconde partie des rayons sera réfléchi. Ainsi, à chaque couche d'atomes une partie des rayons est réfléchi tandis que l'autre va vers la couche suivante. La diffraction des rayons x a lieu lorsque la distance entre les plans de réflexion est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons x (loi de Descartes) [3].

II.2.1. Méthode de poudre

La spectroscopie de diffraction des rayons x (méthode de poudre) est utilisée pour identifier la structure cristalline des zéolithes et déterminer leur degré de cristallinité [4].

Il y a diffraction si la loi de Bragg est vérifiée : $2d \sin \theta = n \lambda$ (Figure II.2 : Illustration de la loi de Bragg).

λ , longueur d'onde du rayonnement.

n , ordre de la diffraction.

d , distance inter réticulaire séparant deux plans d'une même famille(hkl).

La mesure de θ est donc le calcul de $d_{h,k,l}$, à l'aide de la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n \lambda$

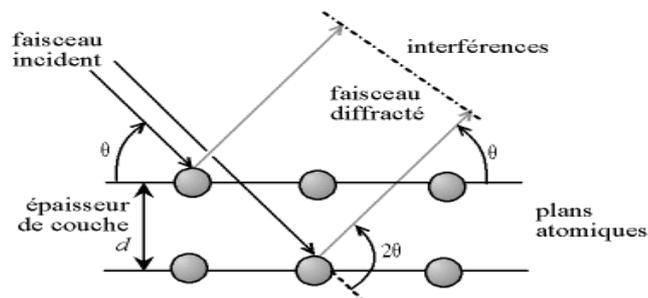


Figure II.2 : Illustration de la loi de Bragg.

Les mesures de diffraction X sont effectuées avec un diffractomètre à poudre, utilisant un faisceau incident, la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium.

Le diffractomètre est utilisé en mode $\theta - 2\theta$. Dans ce mode, le détecteur est positionné en permanence de façon à ne recevoir que les faisceaux diffractés par les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon.

Cette technique permet de savoir si les couches sont cristallisées ou non, elle fournit de précieuses informations sur les phases présentes dans les couches minces observées et leurs orientations. Ainsi on peut estimer la taille des grains présents [5].

II .2.2 Principe de l'appareillage

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. On obtient ainsi une courbe $I(2\theta)$ qu'on appelle spectre de diffraction des rayons X.

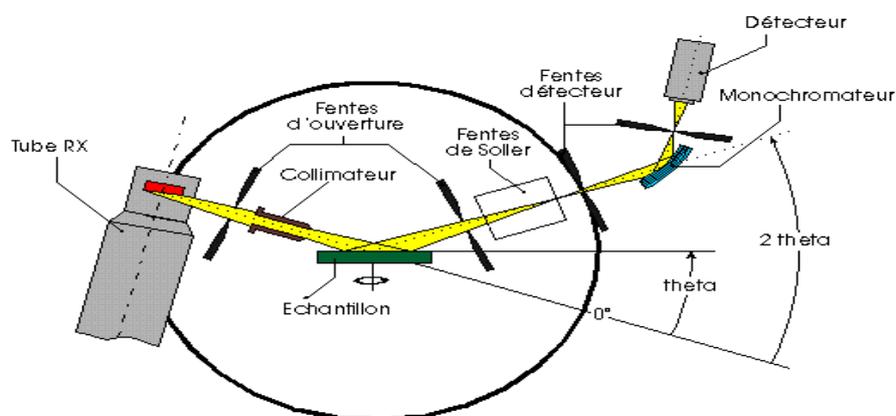


Figure II.3 : Principe de fonctionnement du diffractomètre.

II.3. La spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou **spectrométrie ultraviolet-visible** est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des molécules organiques avec un système fortement conjugué.

C' est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique.

Le principe de cette technique est basé sur des transitions électroniques d-d :

Une transition UV-visible correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante. La matière absorbe alors un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre ces niveaux fondamental et excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les spectres U.V. du solide sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre, Spectrcord 210 Plus.

II.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage de type HITACHI S2500 (voir annexe) est disponible au sein de notre laboratoire de microscopie électronique et sciences des matériaux qui permet d'obtenir des facteurs de grandissement de l'ordre de 200.000 fois, pour étudier la morphologie et la texture de la surface de nos échantillons. Son principe de fonctionnement repose sur l'émission des électrons produits par un filament et la détection de signaux provenant

de l'interaction de ces derniers avec l'échantillon en question sous vide, ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent dans le matériau et effectuent une interaction pour former ce qu'on nomme habituellement « poire d'interaction ». Le volume de cette poire va dépendre du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leurs énergies par collision multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires à savoir : l'émission des électrons et photon, l'absorption des électrons, le courant induit, le potentiel électrique, l'élévation de température locale et la vibration du réseau.

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage est intimement liée à la qualité de l'échantillon analysé. Une des qualités que doit posséder, est qu'il faut qu'il soit plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants (échantillons biologiques, polymères, etc.) doivent en plus être métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche de carbone ou d'or.

II.5. Analyse thermogravimétrique

Cette analyse consiste à mesurer la perte de masse en fonction de la température et du temps. Au cours de l'analyse plusieurs réactions se produisent à différentes températures lors de la décomposition du matériau. En régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température est définie comme suit :

$$\varepsilon = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f)$$

Où,

- ε : Le degré d'avancement

- m_0 : la masse initiale

- m_t : la masse à une instants t

- m_f : la masse finale

- Le pourcentage de la perte de masse $\% = m_t/m_0 * 100$

- La dérivé = $(m_t - m_{t-1}) / (t - t_{-1}) * 100$.

II.6. La microscopie optique.

La microscopie optique donne une image de la répartition des constituants d'un échantillon polyphasé et peut caractériser chacun des matériaux par ses propriétés optiques. C'est une technique de laboratoire d'application. Bien que ses limites soient en relation avec son faible pouvoir de résolution (de l'ordre du micron) et sa faible profondeur de champ (observation plane), elle ne devrait pas être systématiquement évincée par les microscopes électroniques qui offrent, certes, une bien meilleure résolution mais aussi une vue beaucoup plus ponctuelle des matériaux. Les photos sont réalisées à l'aide d'un microscope optique Nikon Eclipse E200.

II.7. Analyse conductimétrique.

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, Meter Lab, CDM 210. Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée à $(25 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermostat à circulation. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805$

cm^{-1} . La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (r) soit celle de la conductivité (s) de la solution

II.8.L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

Selon les mécanismes mis en jeu, on distingue deux types d'adsorption (**figure II.4**) :

L'Adsorption physique (ou physisorption) : Il s'agit de l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les liaisons mises en jeu sont faibles, du type force de Van Der Waals. L'adsorption physique est facilement réversible. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée capacité d'échange cationique (C.E.C.).

L'Adsorption chimique (ou chimisorption) : Dans ce cas, la molécule se fixe sur la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique (OH^- , Cl^- , SO_4^- , CO_3^{2-}) de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

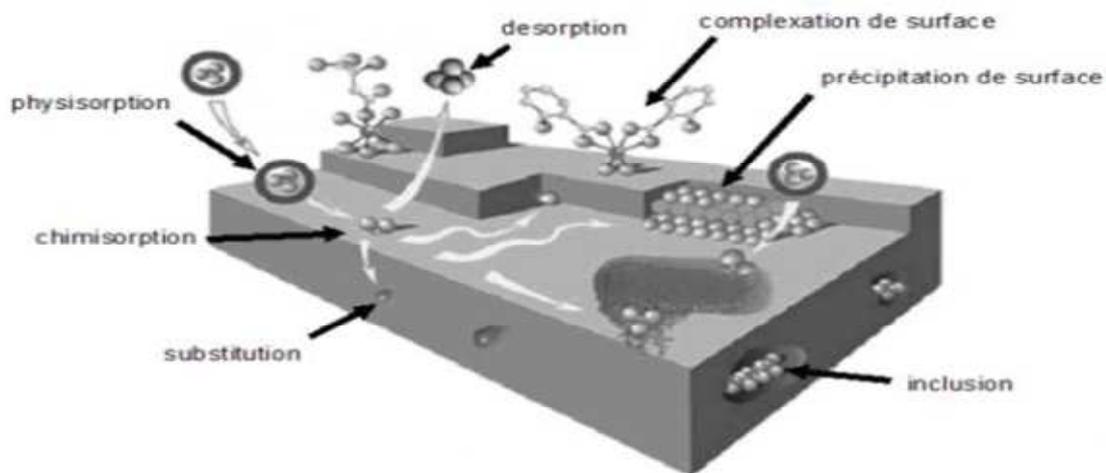


Figure II.4: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.[6]

Il existe différents modèles pour expliquer le phénomène d'adsorption. Parmi ces modèles, nous pouvons citer le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

II.8.1. Mesures d'adsorption

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption - désorption peuvent être regroupées suivant six classes (Figure.II.5) [7]

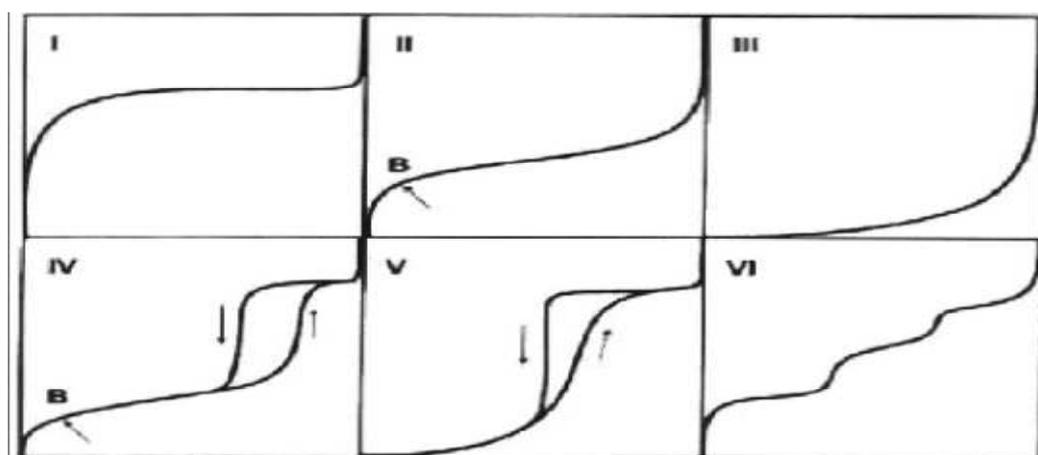


Figure.II.5. Les principaux types d'isothermes de physisorption. [7]

Les isothermes de type I (**Langmuir**) : correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant

des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V.

II.8.2. Isotherme d'adsorption de Langmuir

C'est une équation semi-empirique dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. L'isotherme de **Langmuir**, proposé en 1918, repose sur les hypothèses indiquées ci-dessous :

- les molécules de l'adsorbat se fixent sur l'adsorbant en monocouche.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- les sites actifs sont identiques

L'équation du modèle d'adsorption de Langmuir est donnée comme suit:

$$\log q_e = b \cdot q_{\max} \cdot c_e / (1 + b \cdot c_e) \quad (1)$$

q_e étant la quantité du colorant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),

C_e , la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

q_{\max} , la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g),

b, la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (m/mg).

La première version linéaire de l'équation de Langmuir:

$$C_e/q_e = 1/q_{\max} \cdot C_e + 1/q_{\max}^b \quad (2)$$

II.8.3. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogène. Il est présumé que plus de sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site. Cette isotherme s'applique partout sauf dans le cas de concentration limitée donc la saturation totale de la surface par les molécules adsorbées est impossible.

Les conditions principales pour appliquer le modèle de Freundlich sont les suivantes:

- cette isotherme est suivie sauf pour des concentrations modérées.
- la surface d'adsorbant ne se sature jamais.
- l'opération est réversible.
- il y a une désorption quand la concentration diminue,
- la concentration dans l'adsorbant varie moins vite par rapport à la concentration dans la solution: elle est plus intense pour les diluées que pour des solutions concentrées.
- les équilibres successifs des échanges des cations s'effectuent suivant la relation de **Freundlich**.

Cette isotherme peut s'utiliser comme une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions et elle-même adopte l'adsorption multicouche. On utilise souvent l'équation de Freundlich quand celle de Langmuir n'est pas applicable. L'équation ci-dessous apparait selon la linéarisation de Freundlich ou bien sa forme logarithmique:

$$q_e = x/m = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

q_e (mg/g), étant la quantité de colorant fixée à l'équilibre par l'adsorbant,

C_e , la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

K_F et $1/n$, les constantes de Freundlich liées à l'adsorption

La relation de Freundlich linéarisée est:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (4)$$

II.9. Affinité des cations

Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles en formant des complexes (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), de sphère externe. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est grande. A valence égale se sont les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

Il existe une corrélation entre la tendance des cations métalliques à former des complexes de sphère interne et son affinité à former des complexes en solution, en particulier du type MOH [8].

II.10. Spectrométrie d'absorption atomique de flamme (AAS) et Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ET-AAS).

L'absorption atomique est une technique d'analyse élémentaire, très utilisée pour la détermination des métaux dans une solution aqueuse. C'est une méthode relativement peu coûteuse et qui présente une grande sensibilité pour la détermination des principaux métaux.

L'échantillon est porté à haute température, de 2 à 3000°C. A ces températures les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments, présents en solution, peuvent être engagés sont détruites.

Seulement, elle ne peut doser que quelques éléments à des concentrations de l'ordre du mg/L (Ag, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

Une préconcentration simple peut être réalisée au préalable, en cas d'éléments dits « majoritaires », une dilution est nécessaire [9].

Dans un appareil d'absorption atomique à four graphite, l'échantillon aqueux (10 à 30 μL) est placé dans un four électrique comportant un tube de graphite pyrolytique de 2 cm de long et 5 mm de diamètre contenant une plate-forme dite de L'vov sur laquelle est déposé l'échantillon à analyser. Le tube de graphite, placé sous atmosphère inerte d'argon (ou éventuellement d'azote) pour éviter son oxydation, est chauffé de manière résistive afin de vaporiser et atomiser l'échantillon (**Figure II.6**). Le système suit un protocole de montée en température. Il est possible de distinguer quatre étapes : 1) le séchage, pendant lequel le solvant est évaporé; 2) la pyrolyse, qui permet de décomposer et de se débarrasser des produits organiques et volatils sans toucher à l'analytique; 3) l'atomisation, au cours de laquelle l'analytique est vaporisé et atomisé, formant un nuage d'atomes d'analytique libres dans le tube; 4) le nettoyage qui permet d'éliminer les composés résiduels de la matrice avant l'analyse suivante [10] :

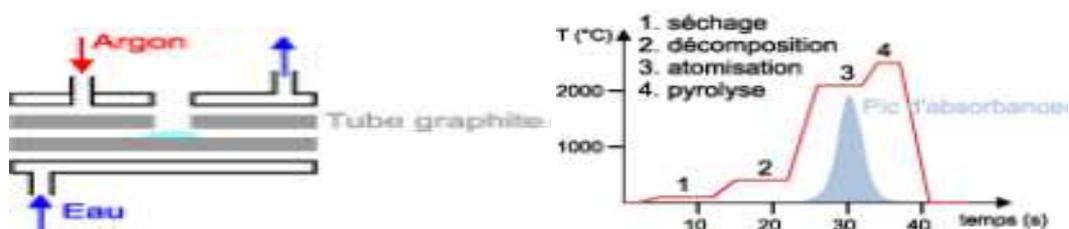


Figure II.6 : Le tube de graphite

Dans le tableau II.1 (tableau périodique), les éléments en rouge sont ceux qui ne peuvent pas être dosés par absorption atomique.

Tableau II.1 : Tableau périodique.

H <small>Hydrogène</small>																	He <small>Hélium</small>	
Li <small>Lithium</small>	Be <small>Béryllium</small>											B <small>Bore</small>	C <small>Carbone</small>	N <small>Azote</small>	O <small>Oxygène</small>	F <small>Fluor</small>	Ne <small>Neon</small>	
Na <small>Sodium</small>	Mg <small>Magnésium</small>											Al <small>Aluminium</small>	Si <small>Silicium</small>	P <small>Phosphore</small>	S <small>Soufre</small>	Cl <small>Chlore</small>	Ar <small>Argon</small>	
K <small>Potassium</small>	Ca <small>Calcium</small>	Sc <small>Scandium</small>	Ti <small>Titane</small>	V <small>Vanadium</small>	Cr <small>Chrome</small>	Mn <small>Manganèse</small>	Fe <small>Fer</small>	Co <small>Cobalt</small>	Ni <small>Nickel</small>	Cu <small>Cuivre</small>	Zn <small>Zinc</small>	Ga <small>Gallium</small>	Ge <small>Germanium</small>	As <small>Arsenic</small>	Se <small>Sélénium</small>	Br <small>Brome</small>	Kr <small>Krypton</small>	
Rb <small>Rubidium</small>	Sr <small>Strontium</small>	Y <small>Yttrium</small>	Zr <small>Zirconium</small>	Nb <small>Niobium</small>	Mo <small>Molibdène</small>	Tc <small>Technétium</small>	Ru <small>Ruthénium</small>	Rh <small>Rhodium</small>	Pd <small>Palladium</small>	Ag <small>Argent</small>	Cd <small>Cadmium</small>	In <small>Indium</small>	Sn <small>Étain</small>	Sb <small>Antimoine</small>	Te <small>Tellure</small>	I <small>Iode</small>	Xe <small>Xénon</small>	
Cs <small>Césium</small>	Ba <small>Baryum</small>	La <small>Lanthane</small>	Hf <small>Hafnium</small>	Ta <small>Tungstène</small>	W <small>Tungstène</small>	Re <small>Réhenium</small>	Os <small>Osmium</small>	Ir <small>Iridium</small>	Pt <small>Platine</small>	Au <small>Or</small>	Hg <small>Mercure</small>	Tl <small>Thallium</small>	Pb <small>Plomb</small>	Bi <small>Bismuth</small>	Po <small>Polonium</small>	At <small>Astatoïde</small>	Rn <small>Radon</small>	
Fr <small>Francium</small>	Ra <small>Radium</small>	Ac <small>Actinium</small>																
		Lanthanides	Ce <small>Cérum</small>	Pr <small>Praseodyme</small>	Nd <small>Néodyme</small>	Pm <small>Prométhée</small>	Sm <small>Samarium</small>	Eu <small>Europium</small>	Gd <small>Gadolinium</small>	Tb <small>Terbium</small>	Dy <small>Dysprosium</small>	Ho <small>Holmium</small>	Er <small>Erbium</small>	Tm <small>Thulium</small>	Yb <small>Ytterbium</small>	Lu <small>Lutécium</small>		
		Actinides	Th <small>Thorium</small>	Pa <small>Protactinium</small>	U <small>Uranium</small>	Np <small>Néptunium</small>	Pu <small>Plutonium</small>	Am <small>Ameéricium</small>	Cm <small>Curium</small>	Bk <small>Berkélium</small>	Cf <small>Californium</small>	Es <small>Einsteinium</small>	Fm <small>Fermium</small>	Md <small>Mendelevium</small>	No <small>Nobelium</small>	Lw <small>Livermorium</small>		

Références bibliographique

- [1].**E.M. Flanigen**, in *Zeolite Chemistry and catalysis*, ACS , *Monograph*, 171 (Ed. J. A. Rabo) Washington, (1976), 80.
- [2].**R. A. van Santen, D. L. Vogel**, *Adv. Solid State Chem.* (1989), 1, 151.
- [3].**J.P. Eberhart**, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod, Paris (1989).
- [4] **A. W. J. Am.Hull**, Chem. Soc., (1919), **41**, 1168–1175. DOI: 10.1021/ja02229a003.
- [5].**H.P. Klug, L.E. Alexander**, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (2nd Edn)*, Addison-Wesley, New York, (1974).
- [6] **A.Benard**, (2003) Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, *Thèse de doctorat*, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.
- [7] **F.Rouquerol, J. Rouquerol**, and Sing K., Adsorption by powders & porous solids.Principles, methodology and applications, Academic Press, London, (1999).
- [8] **J .Sterte**, Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 34, (1986), 658-664 .
- [9] **S . Ahuja**, (2009). *Handbook of Water Purity and Quality* (1st ed.). Academic Press Inc. ISBN: 978-0-12-374192.
- [10] **J.Namiesnik, P. Szefer**, (Eds.).(2009). *Analytica Measurements in Aquatic Environments*. Intl Water Assn. ISBN : 1843393069.

CHAPITRE III :
SYNTHESE DE LA ZEOLITHE ZSM-5
ET TRAITEMENT DE L ARGILE DE
MAGHNIA

SOMMAIRE DU CHAPITRE III

2016

CHAPITRE III: Synthèse de la zéolithe ZSM-5 et traitement de l'argile de Maghnia

III.1.Synthèse de la zéolithe ZSM-5.....	75
III.1.1.Préparation du mélange réactionnel.....	76
III.1.2.Synthèses de quelques zéolithes.....	77
III.1.3.Synthèse de la H-ZSM-5 en utilisant la pyrrolidine comme agent structurant....	80
III.1.4.Protocole de synthèse.....	80
III.1.5.Caractérisations.....	81
III.1.5.1.Spectroscopie infrarouge.....	81
III.1.5.2.Diffraction des rayons.....	82
III.1.5.3.Analyse thermogravimétrique (ATD, ATG).....	83
III.1.5.4.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
III.1.5.5.Microscopie optique de la ZSM-5.....	84
III.2.L'argile de Maghnia.....	85
III.2.1.Caractérisations.....	85
III.2.1.1.Caractérisations par IR de l'argile de Maghnia naturelle.....	86
III.2.1.2.Diffraction des rayons X.....	87
III.2.1.3.Microscopie électronique à balayage.....	88
III.2.1.4.Microscopie optique.....	88
III.2.1.5.Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'argile traitée.....	89
III.2.1.6.Caractérisation par spectroscopie UV- visible Solide de l'argile traitée.....	90
III.2.2.Détermination de la teneur en eau (W).....	90
III.2.3.Détermination de la teneur en Montmorillonite.....	91
III.2.4.Détermination de l'indice de gonflement (I_g).....	92
III.2.5.Traitement de l'argile de Maghnia.....	93
III.2.5.1.Sédimentation de l'argile.....	93
III.2.5.2.Protocole de la sédimentation.....	94
III.2.5.3.Traitement chimique de l'argile.....	94
III.2.6.Microscopie électronique à balayage.....	97
III.2.7.Caractérisation par UV- visible Solide.....	97
III.2.8.pH et Conductivité électrique.....	99
Conclusion.....	100
Références.....	101

III.1.Synthèse de la zéolithe ZSM-5 en utilisant la pyrrolidine comme agent structurant

Introduction :

Les zéolithes sont des matériaux de choix pour de nombreuses applications industrielles. Leurs caractéristiques: stabilité, volume poreux et surface spécifique importante;

Font que ces matériaux sont très demandés par les industriels ces dernières décennies.

Ces matériaux sont généralement synthétisés par voie hydrothermale. La recherche de nouvelles structures, est très liée à la nature des réactifs intervenant dans le mélange réactionnel (agent structurant, agent mobilisateur, temps de cristallisation, temps d'agitation, ...). Le rôle de l'agent structurant, est important dans la synthèse des zéolithes, il oriente la synthèse vers l'obtention de telle ou telle zéolithe et engendre la taille des pores.

Dans le cadre de notre travail nous avons réalisé la synthèse de l'H-ZSM-5 par voie hydrothermale en présence de soude en tant qu'agent mobilisateur, de la pyrrolidine comme agent structurant et de Ludox comme source de silice.

Réactifs utilisés

- Une solution colloïdale (ludox40%, Prolabo)
- pyrrolidine(C_4H_9N (Merck))
- Source d'alumine (nitrate d'aluminium)
- Source d'ammonium (chlorure d'ammonium)
- Acide sulfurique
- L'eau désionisée

III.1.1. Préparation du mélange réactionnel:

Nous partons d'une composition molaire constituée de réactifs intervenant dans la composition de la zéolithe: $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2 - z\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - 0.68 \text{ pyr.}$ Nous réalisons le mélange réactionnel en introduisant dans un bécher de 100ml des quantités de réactifs: NaOH; nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, la pyrrolidine, H_2SO_4 et source de silice, sous forte agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel. Ce gel est introduit dans un réacteur en inox qui placé dans un four porté à une température T ($T=150^\circ\text{C}$) et pendant un temps de cristallisation de t (3 à 6 jours). Le produit obtenu est ensuite filtré; laver à l'eau distillée; séché pendant 6h à 100°C . Pour libérer les pores de la matière organique et des eaux, nous procédons à une calcination à 550°C pendant 6h. Nous donnons le protocole de la synthèse de la zéolithe sous forme d'organigramme (figure III.1.)

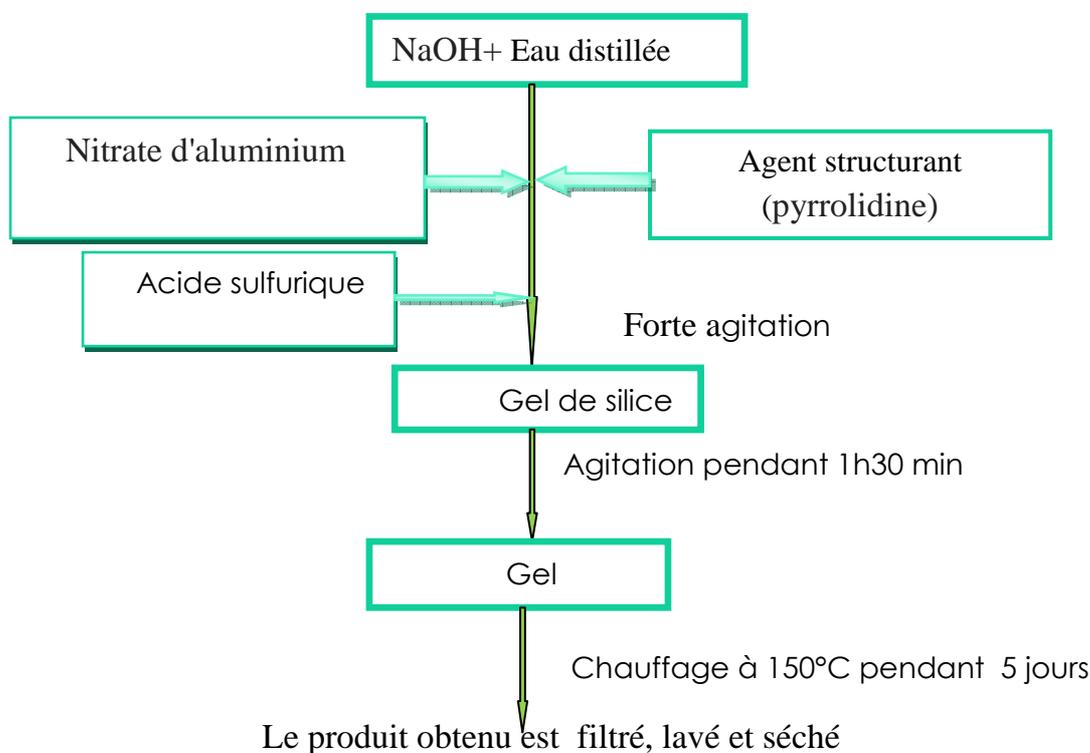


Figure III.1: Protocole de synthèse de la zéolithe ZSM-5 (Na-ZSM-5).

Les échantillons sont ensuite caractérisés à l'aide de la spectroscopie infrarouge; de la diffraction des rayons X; de la microscopie à balayage et de la microscopie optique.

III.1.2. Synthèses de quelques zéolithes

Nous avons essayé de préparer quelques zéolithes, en faisant varier la quantité de soude ; de nitrate d'aluminium, le temps de la cristallisation et la température.

1-L'échantillon ML00 [4j, 150 C°] :

Le mélange réactionnel (pH=12) de composition molaire: 0.31 Na₂O – 0.0069 Al₂O₃ – 40 H₂O – SiO₂ – 0.26 H₂SO₄ –0.68 pyr, après 4 jours de cristallisation et une température de 150°C.

A 0.826g de soude en solution, sont ajoutés 0.172 de nitrate d'aluminium Al(NO₃) sous forte agitation. Toujours sous forte agitation 5g de Ludox (source de silice) sont introduites dans le bécher qui contient le mélange réactionnel, vient après 0.866g d'acide sulfurique. L'agent structurant, 1.609g de pyrrolidine, est ajouté en dernier.

Pour identifier la zéolithe, l'analyse diffractométrique de rayon X a été exécutée à l'aide d'un diffractomètre Siemens 5000.

Sur le diffractogramme de l'échantillon nous observons un début de cristallisation révélée par la présence de pics à $2\theta = 7.5^\circ$ ($d=11.27\text{\AA}$); 9° ($d=10\text{\AA}$), 23° ($d=3.67\text{\AA}$) ; 23.8° ($d=3.30\text{\AA}$), 30° ($d=2.99\text{\AA}$).

La cristallisation n'étant pas complète, nous procédons alors à faire varier la concentration de soude, la température ou le temps de cristallisation.

2-L'échantillon ML01 [4j, 150°C]

Dans le mélange réactionnel de cet échantillon, nous diminuons la masse de NaOH (0.405g au lieu de 0.826g), en laissant constantes les concentrations des autres réactifs, le temps de cristallisation (4j), et la température de 150°C. Le diffractogramme de cet échantillon donné par la figure IV.2, révèle une phase amorphe avec deux très petits pics à $2\Theta = 1^\circ$ et 2.5° et un troisième à $2\Theta=22^\circ$ ($d=4.04 \text{ \AA}$).

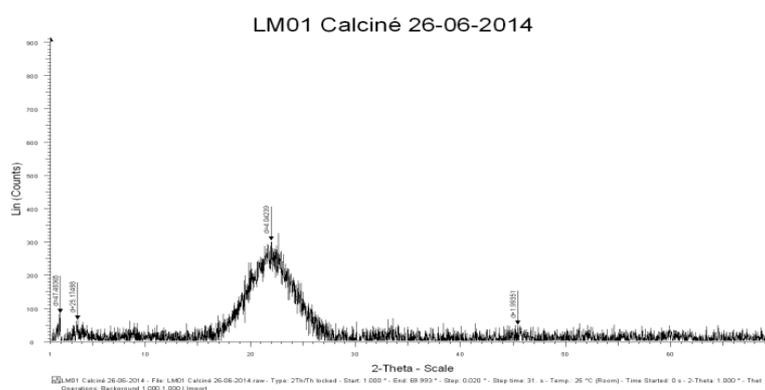


Figure III.2: Diffractogramme de l'échantillon ML01

L'effet de la concentration de l'agent mobilisateur sur la synthèse de la zéolithe est important, mais comme le mélange réactionnel est resté liquide, donc pas parfaitement homogène, nous envisageons augmenter le temps nécessaire pour homogénéiser le mélange réactionnel et obtenir un gel.

3-L'échantillon ML02 :

Pour homogénéiser le mélange réactionnel, nous augmentons le temps d'agitation de 1h30mn à 2h. Le diffractogramme de l'échantillon LM02 est donné sur la figure III.3.

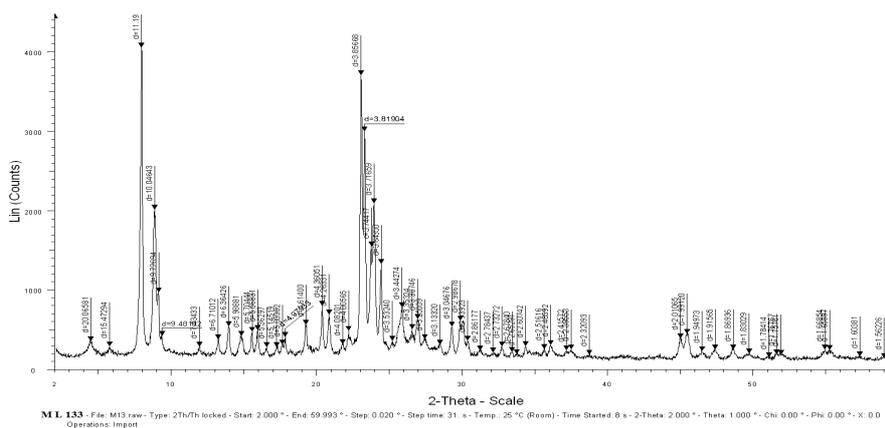


Figure III. 3: Diffractogramme de l'échantillon LM02

Dans le diffractogramme de l'échantillon LM02 (figure IV.3), nous observons l'apparition de pics à $2\Theta = 2.5^\circ$ ($d=20.06 \text{ \AA}$) ; 6° ($d=15.47 \text{ \AA}$) ; 8° ($d=15.19 \text{ \AA}$), 9° ($d=10.04 \text{ \AA}$), 23.3° ($d=3.85 \text{ \AA}$). Pour faire disparaître les deux premiers pics, nous augmentons le temps de la cristallisation, on va passer de 4 jours à 5 jours.

4-L'échantillon ML04 :

Nous augmentons le temps de cristallisation (5 jours au lieu de 4 jours) en laissant constantes les concentrations des réactifs, le temps de cristallisation et la température de 150°C .

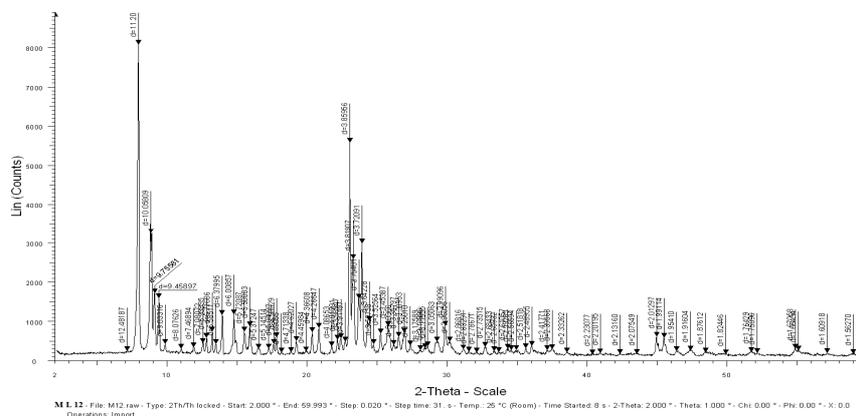


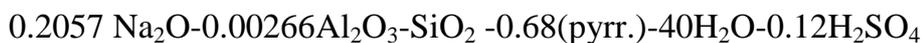
Figure.III.4: Diffractogramme de l'échantillon.

Le diffractogramme de l'échantillon donné par la figure IV.4, révèle la présence de pics caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 (à $2\theta = 8^\circ$ ($d=11.20 \text{ \AA}$) ; 9° ($d=10 \text{ \AA}$) ; 3.85° ($d=23.5 \text{ \AA}$) et 3.72° ($d=24 \text{ \AA}$)).

III.1.3.Synthèse de la zéolithe ZSM-5 en utilisant la pyrrolidine comme agent structurant.

Préparation du mélange réactionnel

Nous partons de la composition de sel réactionnel :



La synthèse de H-ZSM-5 est réalisée selon le protocole de synthèse décrit par K.Suzuki et col [1]. Ces auteurs ont travaillé à une température de 180° et un temps de réaction de 48h et ont déterminé l'intervalle de chacun des réactifs du mélange réactionnel dans lequel l'obtention d'une zéolithe est possible. Dans le présent travail, nous avons baissé la température de cristallisation (150° au lieu de 180°) et augmenté le temps de réaction à 5jours.

III.1.4.Protocole de synthèse

Dans un bécher de 100ml, nous introduisons ; 0,823g d'hydroxyde de sodium en solution aqueuse, l'agent minéralisant (NaOH) ; 0,1 g de nitrate d'aluminium, 7,5 g de silice (Ludox AS-40) ; 2,4 g de pyrrolidine et 0,6 g de H_2SO_4 . Le mélange réactionnel ainsi obtenu est agité pendant 1h30 jusqu'à l'obtention d'un gel (pH = 12). Ce gel est introduit dans un autoclave en acier inoxydable qui sera placé dans un four porté à une température de 150°C , 5 jours, après nous retirons l'autoclave du four. Un courant d'eau froide refroidi rapidement l'autoclave. Le solide est recueilli par filtration sur

Büchner, lavé plusieurs fois à l'eau distillée froide, puis séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 heures. En utilisant NaOH comme agent mobilisateur, nous obtenons, une poudre blanche micro cristalline (Na ZSM-5). Pour vider les pores de notre matériau, le matériau synthétisé est calciné, pendant 6 heures, à l'air et à 550°C. La forme hydrogène de zéolithe est obtenu par addition de 20 ml de chlorure d'ammonium (0.6mol / l) à 1 g de Na-ZSM-5 sous agitation à 60°C pendant 2h. La zéolithe d'ammonium est lavée avec de l'eau désionisée et calcinée à 550 ° C pendant 6 h.

III.1.5.Caractérisations

III.1.5.1.Spectroscopie infrarouge

Les zéolithes présentent des bandes de vibration en spectroscopie infra rouge dans les régions 420-500 et 920-1250 cm^{-1} .

Le produit obtenu est caractérisé à l'aide de la spectroscopie infrarouge (figure III.5).

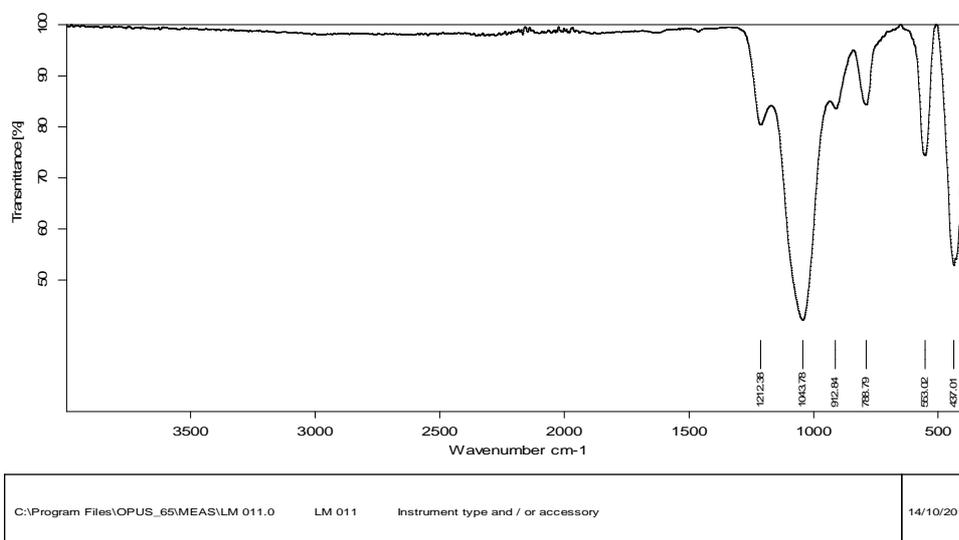


Figure III.5: Spectre infra rouge de la zéolithe ZSM-5.

Les bandes de vibration à 1043.78 cm^{-1} , 1212.38 cm^{-1} et 912.84 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des Si-O-Si [2]. Celles qui se trouvent à 437.01 cm^{-1} et 563.01 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations

Le rapport OH^-/SiO_2 donne une valeur de $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = -0.035$; elle négative et proche de zéro. Ces deux facteurs permettent de dire qu'il s'agit d'une zéolithe ZSM-5.

III.1.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATD, ATG)

L'analyse thermogravimétrique, ATG de l'échantillon (**figure III.7**), la ZSM-5, révèle deux grands pics endothermiques autour de $50-115^\circ\text{C}$ et $450-540^\circ\text{C}$, qui indiquent la présence d'eau adsorbée, et un troisième pic endothermique aux alentours de $200-280^\circ\text{C}$, due à la perte de la matière organique (la pyrrolidine). La courbe TG montre un pic exothermique à 325°C .

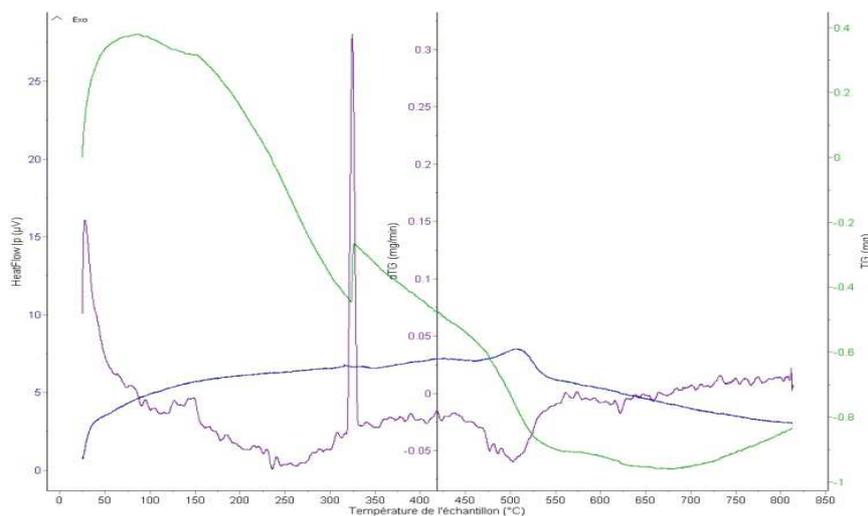


Figure III.7: Courbes thermogravimétriques de la zéolithe ZSM-5 (pyrr.)

III.1.5.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

L'échantillon est analysé par microscopie électronique à balayage (MEB). L'utilisation de cette technique permet de visualiser la morphologie de la surface de la zéolithe (figure III.8).

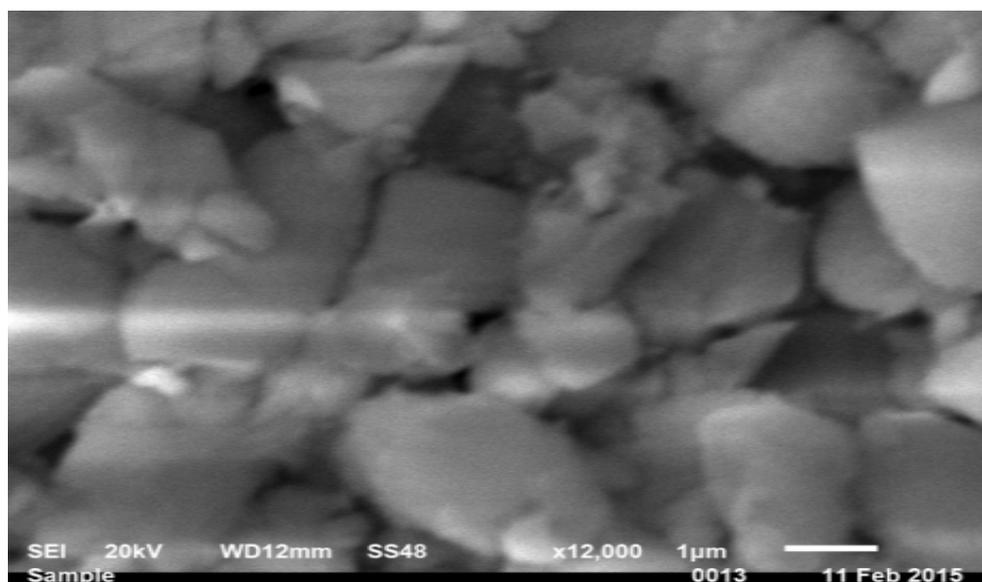


Figure III.8: Photo MEB de la zéolithe H- ZSM- 5 (pyr) .

L'image de la **Figure III.8**, montre peu de quantité de phase amorphe. Ceci est confirmé par le diffractogramme de l'échantillon.

III.1.5.5. Microscopie optique de la ZSM-5

La figure IV.9, montre une vue de cristallites dispersées de la ZSM-5. Elle donne une image de la répartition des constituants de la ZSM-5.

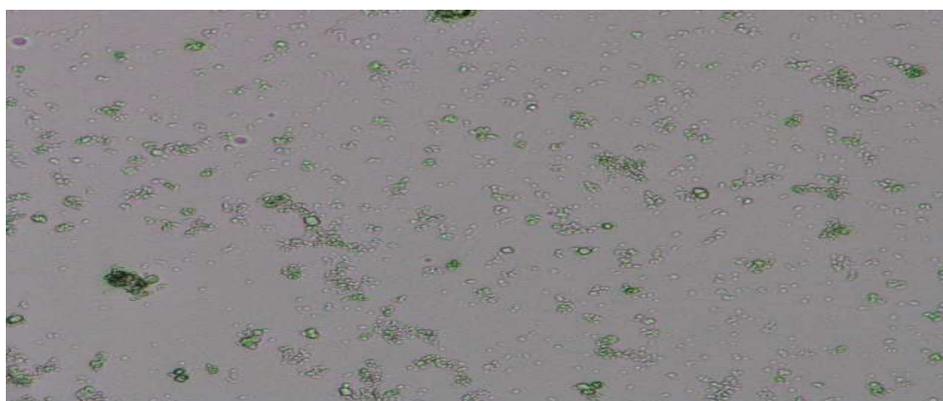


Figure III.9: Microscopie optique de la ZSM-5.

Cette technique peut caractériser chacun des matériaux par ses propriétés optiques.

III.2.L'argile de Maghnia

L'argile que nous avons utilisée provient du gisement de Hammam Boughrara (de Maghnia, ville de l'Ouest de l'Algérie). Elle est composée d'oxydes et d'hydroxydes de métaux (de fer, d'Al, de Mg, Ti, Ca, P, ...) et de silice sous forme de quartz (tableau III.1).

Tableau III.1: Pourcentage massique de l'argile de Maghnia.

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	CaCO ₃
Pourcentage massique	65,12	14,02	2,35	2,18	1,55	1,74	0,76	0,29	1,85	0,15	2,05

PAF=7.5

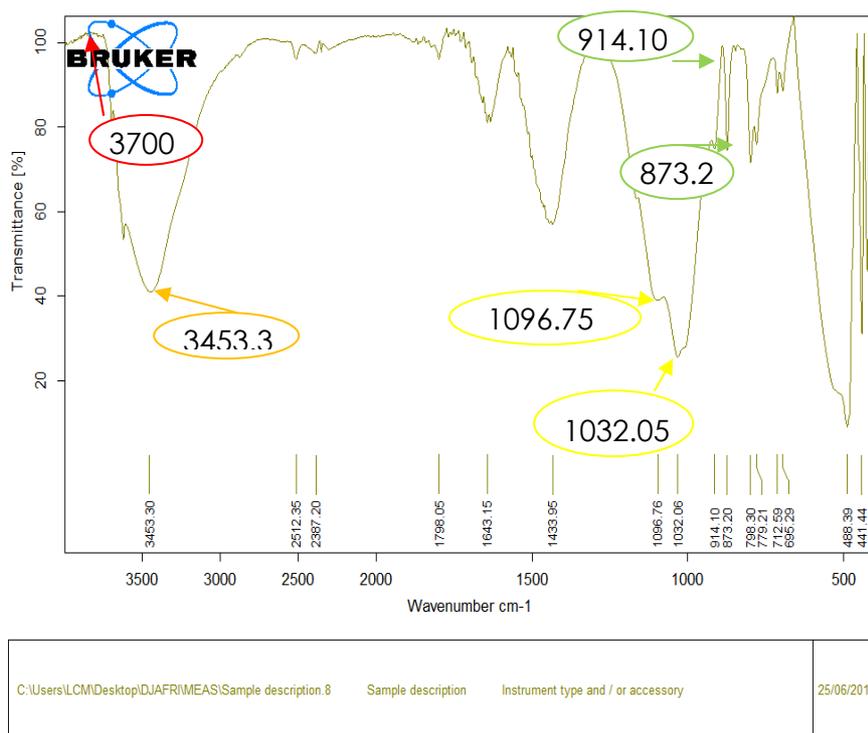
L'argile naturelle est comparable à celle du type 14 Å, qui est une montmorillonite sodique de formule:

III.2.1.Caractérisations

Nous avons caractérisé un échantillon d'argile de Maghnia par spectroscopie infrarouge (**figure III.10**) et par diffractogramme de des rayons X (**figure III.11**).

III.2.1.1.Caractérisations par spectroscopie infrarouge de l'argile de Maghnia naturelle.

Le spectre infrarouge de l'argile de Maghnia, révèle la présence de l'eau et de silicates :



Seite 1 von 1

Figure III.10 : Spectre infrarouge de l'argile brute.

La bande de vibration à 3700cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence des O-H des molécules d'eau qui se trouvent dans les feuillets de l'argile et qui sont faiblement lié à Si-O.

Le pic centré à 3453.30cm^{-1} est du à la bande de vibration de valence de O-H de l'eau adsorbée.

Les bandes de vibration à 1096.76 et 1032.05cm^{-1} représentent les vibrations de coordination et de valence de Si-O dans le groupe Si-O-Si de la structure tétraédrique. Ces bandes sont caractéristiques de la montmorillonite [3].

* La bande de vibration à 914.10cm^{-1} indique une structure dioctaédrique de l'argile [4].

Les bandes de vibration de déformation de O-H de la structure octaédrique sont observée à 914.10 cm^{-1} (Al-Al-OH) et 873.2 cm^{-1} (Al-Mg-OH).

Les absorptions des espèces qui se trouvent à la surface de l'argile (exemple le quartz), sont localisés à 798.30, 779.21, 695.29cm⁻¹.

* Les bandes situées à 488.39cm⁻¹, correspond à la bande de déformation des Si-O-Si.

III.2.1.2. Diffraction des rayons X :

Le diffractogramme de l'argile de Maghnia est donné par la **figure III.11**.

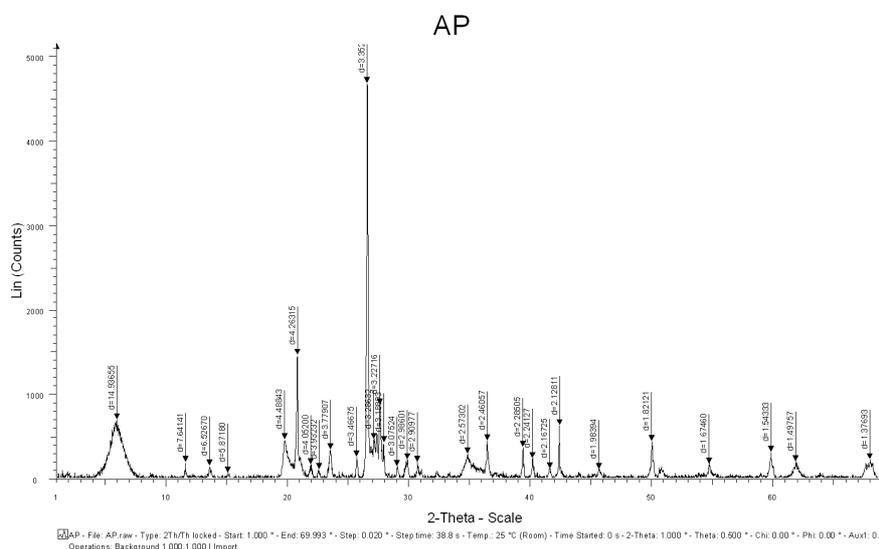


Figure.III.11 : Diffractogramme de l'argile de Maghnia.

Le diffractomètre de l'argile de Maghnia présente des angles de diffraction 2θ correspondant aux valeurs de d (distances inter réticulaires), $d= 14.93\text{Å}$ (6°) ; 4.48Å (20°) et 2.57Å (35°), sont caractéristiques d'une smectite type montmorillonite. Nous avons relevé les autres valeurs de d correspondant au quartz, feldspath et autres composants, $d= 7.67\text{Å}$ (10°) ; 6.52Å (11.5°) ; 5.87Å (15°) ; 4.25Å ($2\theta=21^\circ$) ; 3.77Å (23.35°) ; 3.34Å (26.8°) ; 3.25Å (27°) ; 2.90Å (30°).

La composante majoritaire de l'argile de Maghnia est la montmorillonite. Comme autres phases, nous avons le quartz, Feldspaths, la Cristobalite et la calcite (carbonate).

III.2.1.3. Microscopie électronique à balayage

Nous donnons la photo MEB de l'argile naturelle (**figure III. 12**).

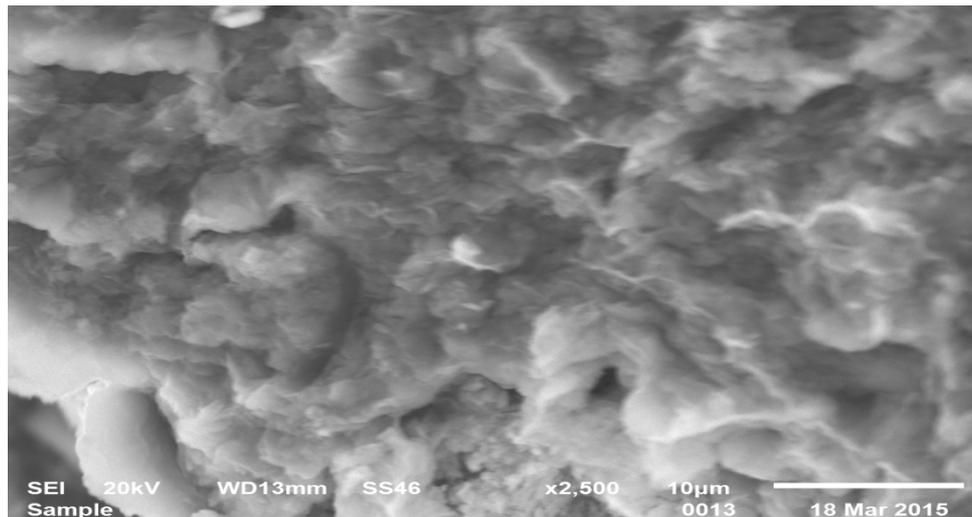


Figure III.12: Photo MEB de l'argile naturelle.

III.2.1.4. Microscopie optique

En observant l'image de la microscopie optique de l'argile, nous remarquons des grains infiniment petits et des grains relativement grands de la répartition des constituants, nous pouvons penser qu'il s'agit de grains de quartz.

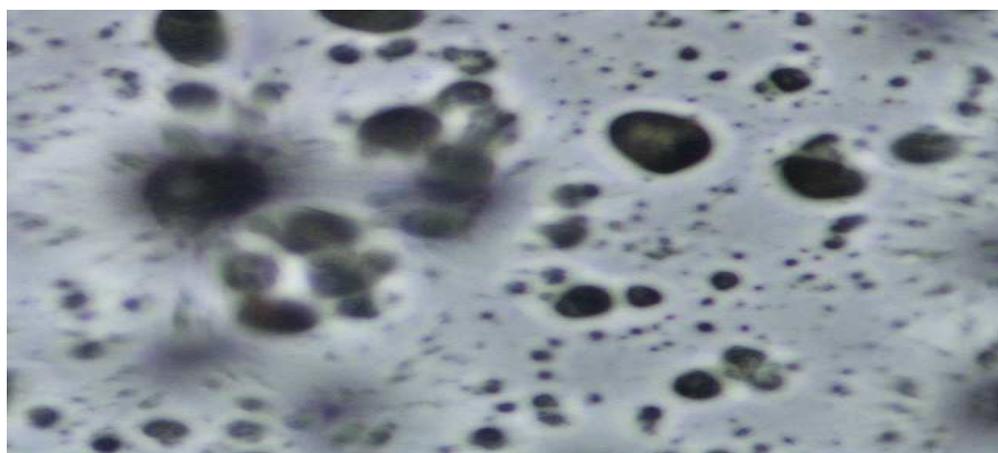


Figure III.13: Microscopie optique de l'argile de Maghnia.

III.2.1.5 Caractérisation par spectroscopie infrarouge de l'argile traitée

La bande de vibration infrarouge (figure III.14), à 913.26 cm⁻¹ montre une structure dioctaédrique du matériau et, celle à 1110.09 cm⁻¹, révèle la structure montmorillonite. Après le traitement, l'argile de Maghnia conserve sa structure montmorillonitique.

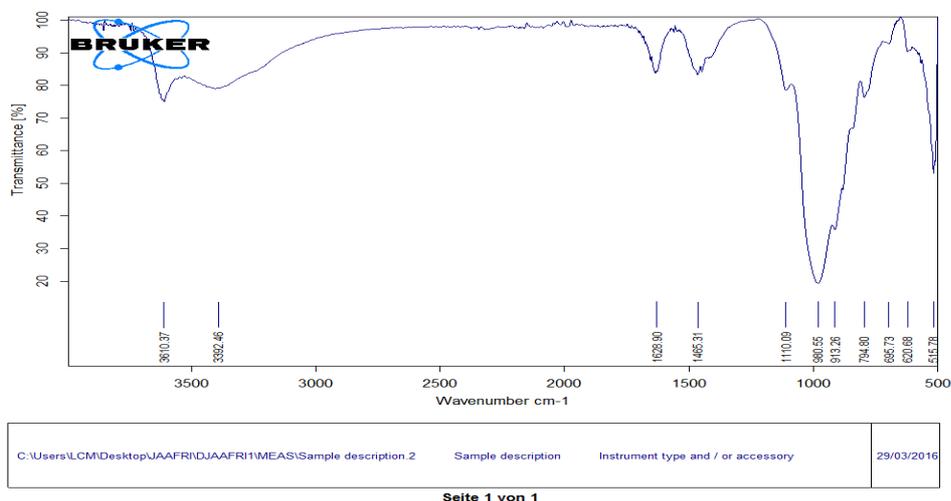
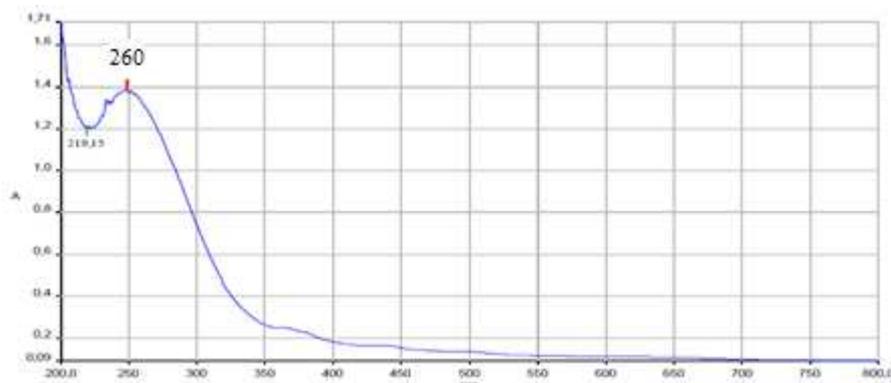


Figure III.14 : Spectre infrarouge de l'argile traitée

Les bandes d'absorption infrarouge observée sur la figure III.14 :
 1621.28 ; 1628.01 ; 1005.41 ; 798.56 ; 615.88 ; 518.35 cm⁻¹

III.2.1.6 Caractérisation par spectroscopie UV- visible Solide de l'argile brute:



La figure III.15 : Spectre UV-vis de l'argile brute.

La figure III.15, présente le spectre UV-vis de l'argile brute montre une large bande d'absorption en environs de 260nm, caractéristique de la présence de métaux présents dans la structure.

III.2.2.Détermination de la teneur en eau (W) :

La teneur en eau (W) est définie comme la masse de l'eau M_{H_2O} utilisée par la masse du solide M_S exprimée en pourcentage :

$$W (\%) = M_{H_2O} / M_{Solide} * 100 \quad (III.1)$$

La masse humide de l'échantillon de l'argile de Maghnia est **1g** après séchage à l'étuve à **110 °C**, la masse n'est plus que de **0.8929g** donc la masse de l'eau est :

$$M_{H_2O} = 1 - 0.8929 = 0.1071g.$$

$$W = M_{H_2O} / M_{Solide} * 100 = 0.1071 / 0.8929 * 100$$

$$W = 11.9946\%$$

La valeur de la teneur en eau de l'échantillon est de 11,9946%. Cette valeur est à comparer à celle d'une bentonite qui peut varier

entre 8 et 20 % [5] valeur jugée bonne pour l'utiliser au laboratoire dans le cadre de notre étude.

III.2.3.Détermination de la teneur en Montmorillonite :

Mode Opérateur :

On met 1g de bentonite brute séchée à 110 °C pendant 2 heures dans une éprouvette graduée, contenant 10 ml de solution alcoolisée de bromoforme (CH_3Br) de masse volumique égale à 2.1 g/cm^3 . Le mélange est agité jusqu'à dispersion (2 heures). Par la suite on laisse le mélange au repos, pendant 30 minutes, pour sédimenter. En fin, on relève le volume de matière flottante sur une échelle graduée qui est de 2.5 ml. La teneur en montmorillonite est déterminée, en utilisant une courbe d'étalonnage. Après projection sur cette courbe (**figure III.16**), on trouve une teneur en montmorillonite égale à 75 %. Pour la montmorillonite de Wyoming (80-85%). Nous sommes devant un matériau hétérogène, comprenant une phase gonflante et une phase non gonflante.

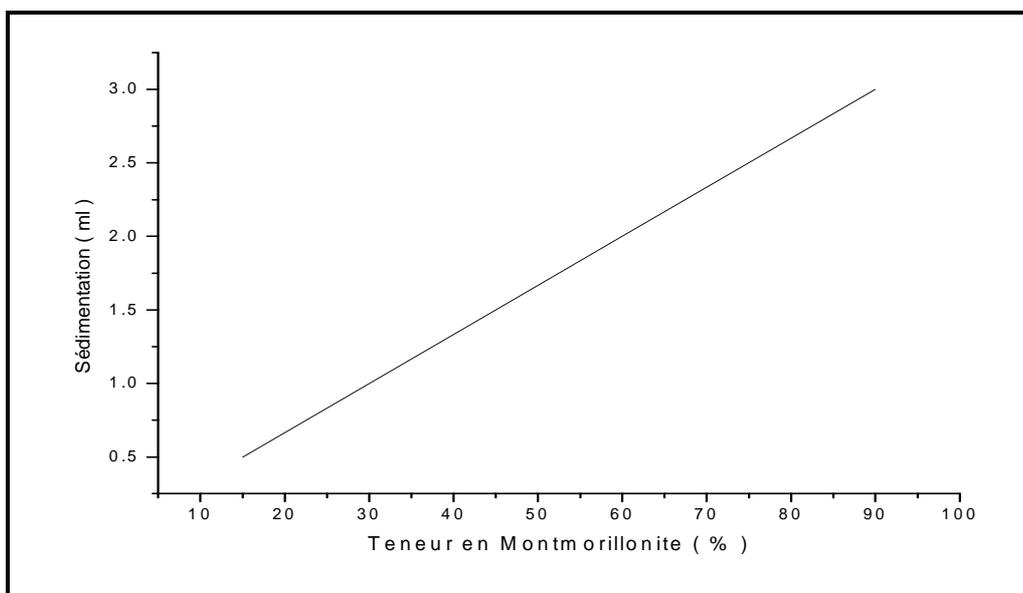


Figure III. 16 : Variation de la sédimentation en fonction de la teneur en Montmorillonite.

III.2.4.Détermination de l'indice de gonflement (I_g):

On verse très lentement 2 g de bentonite, dont la teneur en humidité est connue, dans une éprouvette graduée contenant 100 ml d'eau distillée. L'argile est ajoutée très lentement, afin de permettre le gonflement et la sédimentation

L'indice de gonflement (I_g) se calcule ainsi :

$$I_g = (V * 100) / (100 - W) \quad (III.2)$$

Avec

V : volume d'argile gonflée, après 24 heures.

W : teneur en humidité d'argile.

Les résultats obtenus sont :

$$V = 19 \text{ ml} ; \quad W = 11.9946 \% ; \quad \text{donc} \quad I_g = 21,59$$

On trouve un volume de **19 ml** occupé par l'argile, une valeur de gonflement élevée, elle est à rapprocher de ceux obtenus sur des bentonites[6].

III.2.5.Traitement de l'argile de Maghnia :

Ce matériau trouve des applications dans l'industrie, la poterie, la cosmétique et autres. Certains composants peuvent être gênants dans diverses applications, il faut alors procéder à des traitements spécifiques pour les éliminer.

III.2.5.1.Sédimentation de l'argile :

Comme traitement nous utilisons la technique de séparation se basant sur le principe de sédimentation différentielle (loi de stocks).

Ce principe relie la taille des particules et à leur vitesse de sédimentation (III.1).

$$V = 2gr^2 (\rho - \delta) / 9 \eta \quad (\text{III.1})$$

Où :

r : rayon de la particule supposée sphérique

ρ : masse volumique de la particule.

δ : masse volumique de l'eau (1g/ cm³ à 20 °C)

η : coefficient de viscosité de l'eau (10⁻² poise à 20 °C)

V : la vitesse de sédimentation

La vitesse V de sédimentation peut s'écrire en fonction du diamètre **d** des particules (III.2).

$$V = 10^{-4} d^2 \quad (\text{III.2})$$

Le processus de sédimentation pour les particules de faibles dimensions est perturbé par la présence des matières organiques. L'utilisation d'une centrifugeuse est nécessaire.

III.2.5.2. Protocole de la sédimentation

20g d'argile brute sont dispersés dans une burette contenant 1 litre d'eau distillée, sous forte agitation, pendant 2 h jusqu'à dispersion totale. Nous laissons reposer ce mélange pendant 24 h. Nous siphonnons ensuite les 400 cm³ qui se trouvent au-dessus parce que c'est dans cette partie que se trouvent les particules inférieures à 2 μm .

Le filtrat est versé dans des tubes de la centrifugeuse, chaque tube de capacité 15cm³. Pour recueillir les particules argileuses il suffit de centrifuger 20 min à 4500 tours/mn. La pâte argileuse est récupérée à l'aide d'une spatule et séchée dans une étuve à 110°C. On obtient 2 à 3 g d'argile pure par 20g d'argile brute, on répète le procédé plusieurs fois jusqu'à avoir une quantité suffisante 50g par exemple.

III.2.5.3. Traitement chimique de l'argile :

L'argile comprend des composés amorphes, des oxydes et des hydroxydes de fer, des minéraux alumineux et ferrique, il est donc nécessaire d'effectuer un traitement chimique complémentaire :

50g d'argile sédimentée sont dispersées dans un bêcher contenant **750 ml** d'eau distillée. Nous maintenons l'agitation mécanique pendant **30mn**. A ce mélange nous ajoutons, une solution tampon (**pH= 7.3**) composée de :

- Citrate de sodium **0.3 M**, pour enlever l'aluminium liée aux feuillets 2 :1 (espace interfeuillets) par des liaisons plus au moins fortes.
- Bicarbonate de sodium **1M**, pour la dissolution des composés amorphes minéraux et organiques.

Le mélange est chauffé à une température de **75°C** pendant **30mn**. On y ajoute ensuite lentement **15 g** de **thiosulfate de sodium**. Le mélange subit une filtration.

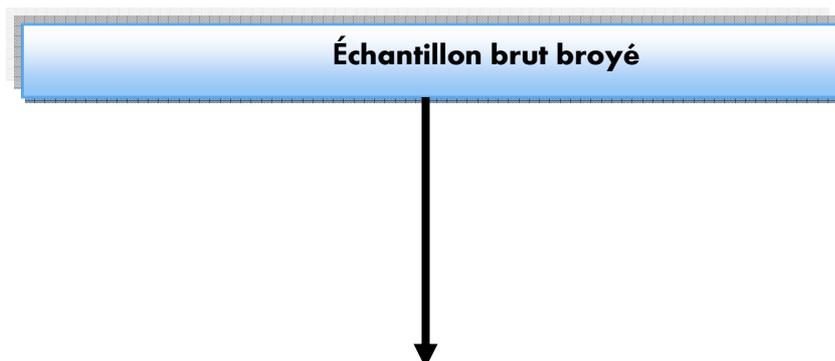
L'argile récupérée est traitée par une solution de NaCl 2M à 75°C et agiter mécaniquement pendant 4 h. Cette opération a pour but d'éliminer les ions inter foliaires, ensuite lavée deux fois par **HCl 0.5 M** pendant **deux heures** (traitement pour la destruction des carbonates), après chaque opération l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination de chlore.

10g d'argile récupérée est ensuite re-dispersée dans un demi litre d'eau distillée, cette dernière est mélangée à **l'eau oxygénée à 110**

volumes dans les proportions suivantes : 1 volume de suspension argileuse et 0.5 volume d'H₂O₂ afin d'éliminer les matières organiques.

La solution ainsi obtenue est agitée pendant **3 heures** puis laissée au repos pendant **24 heures**. Elle est ensuite chauffée à **90°C** pendant **5 heures**, pour terminer l'argile est lavée ensuite centrifugée. Dans le cas de l'argile purifiée, on note que le pH est de 9.7 pour 10g/l et la Conductivité électrique χ (en μs) est 66.4 pour 0.5 g/l.

Après la purification, une quantité d'argile est introduite dans un bécher contenant un litre de solution de NaOH 1M. La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 4h. Cette opération a pour but de sodifier l'argile. Nous pouvons résumer ce protocole dans la figure III.17



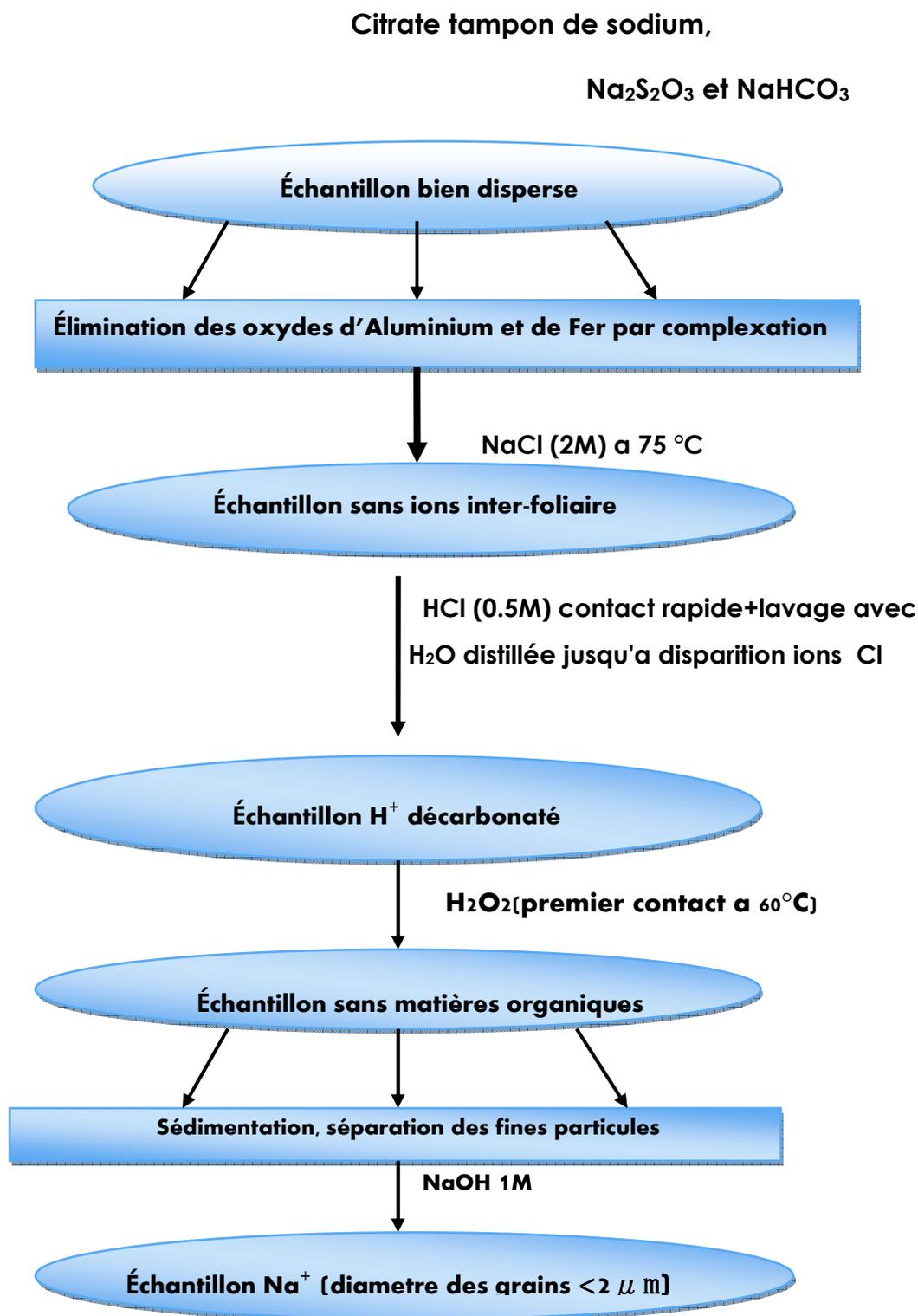


Figure.III.17: Traitement chimique de l'argile de Magnia.

III.2.6. Microscopie électronique à balayage

Nous donnons la photo MEB de l'argile traitée (**figure III.18.**).

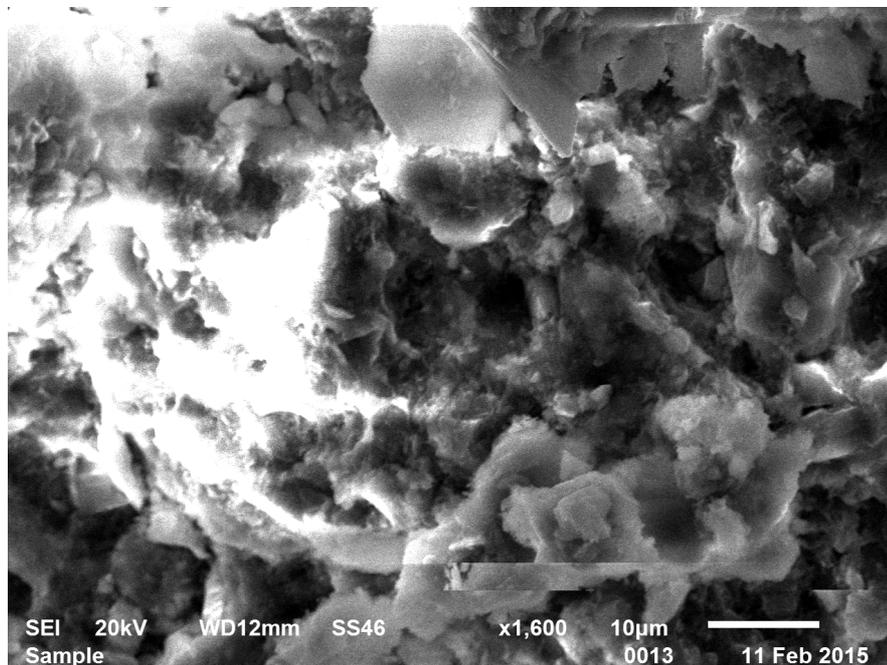


Figure III.18 : Photo MEB de l'argile traitée.

Cette photo, révèle des vides laissés par l'élimination des sels (des carbonates et autres).

III.2.7. Caractérisation par UV- visible Solide :

La figure III.19 représente le spectre UV-vis de l'argile traitée.

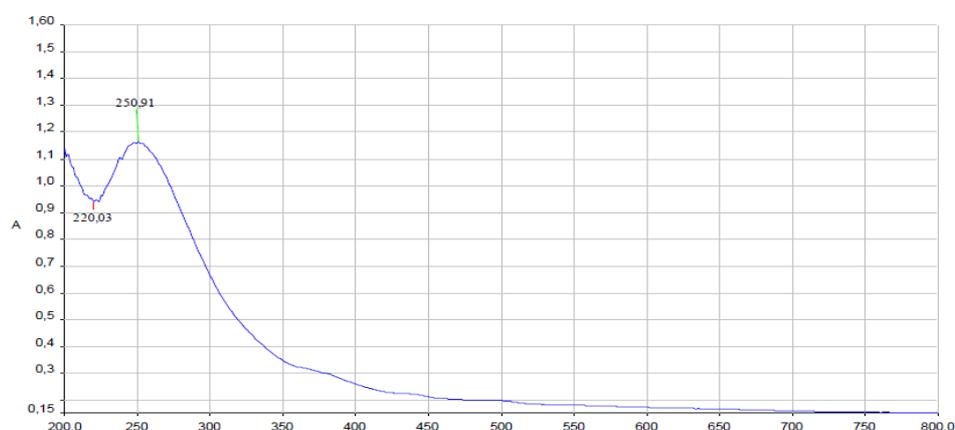


Figure III.19 : Spectre UV-vis de l'argile traitée.

L'argile naturelle et celle échangée au sodium montrent la présence d'une bande large centrée à environ 250nm qui est assignée à (O^{-2} , OH^{-}) ou $OH_2 \longrightarrow Fe^{3+}$ une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite.

Nous remarquons aussi que l'absorbance de cette bande diminue après purification.

III.2.8. Analyse thermogravimétrie (ATD et ATG)

Le terme « analyse thermique » ne s'applique qu'à méthodes réalisées suivant un programme thermique dynamique contrôlé permettant de révéler et quantifier les différents paramètres physico-chimiques. Les méthodes les plus employées mesurent des variations soit de masse (ATG) soit d'énergie (ATD).

Les minéraux argileux contiennent des molécules d'eau et des hydroxydes unis à la maille cristalline avec des énergies différentes. L'eau s'élimine progressivement avec l'augmentation de la température, sous forme gazeuse.

La Figure III.20, représente la courbe ATD/TG de l'argile traitée.

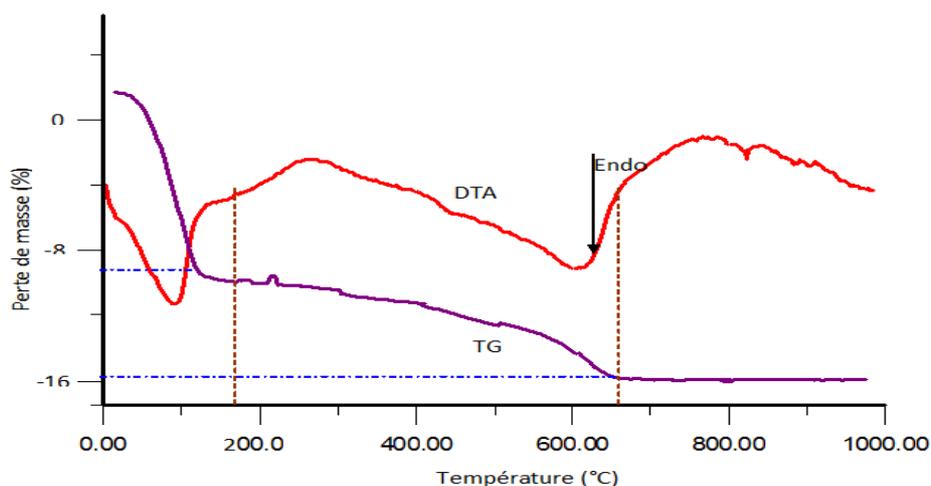


Figure II.20 : Analyse thermogravimétrique de l'argile traitée.

III.2.9.pH et Conductivité électrique

L'utilisation d'un appareil électrique type Tacussel CD6N dont la fonction est double, pH-mètre et conductimètre, a permis de mesurer le pH (avec une électrode de verre) et la conductivité électrique χ (avec une électrode Ag /AgCl) de la bentonite brute et purifiée. Dans le cas de l'argile brute, on note que le pH est de 8.1 pour 10g/l et la Conductivité électrique χ (en μs) est 41.9 pour 0.5 g/l. La mesure de la variation des pH et des conductivités électriques des échantillons au cours des échanges cationiques est assignée dans le **tableau III.2.**

Tableau III. 2: pH et conductivité électrique pendant l'échange cationique.

	Mont-Na		
	1 ^{er} échange	2 ^{ème} échange	3 ^{ème} échange
pH pour 10 g/l	10.07	10.50	10.86
Conductivité χ (en μs) pour 0.5 g/l	70.3	72.8	74.2

La présence des différents minéraux , la silice, l'alumine, ..., dans le matériau, montre qu'il s'agit d'une montmorillonite, ajouté à cela, les bandes de vibration qui sont caractéristiques d'une

montmorillonite : il s'agit des bandes de vibration des liaisons Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg, Al-Al-OH, et Al-Mg-OH.

Conclusion

Les différentes techniques d'analyse (la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage), ont montré que la synthèse de la zéolithe ZSM-5 utilisant la pyrrolidine comme agent structurant a permis l'obtention du matériau attendu de composition molaire : $0.2057 \text{ Na}_2\text{O} - 0.00266 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 0.68 (\text{pyrro}) - 40 \text{ H}_2\text{O} - 0.12 \text{ H}_2\text{SO}_4$. La cristallisation de ce matériau a été obtenue au bout de 5 jours à 150°C , alors K.Suzuki[1], signale un temps de 2 jours et une température plus élevée de 180°C . Un gain appréciable en énergie est observé.

Le traitement subi par l'argile de Maghnia n'a pas détérioré sa structure. Les caractérisations (I.R., U.V., MEB, ..) après traitement, montrent l'argile est du type montmorillonite. Les bandes de vibration des liaisons, Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg, Al-Al-OH, et Al-Mg-OH, présentent sur le spectre sont caractéristiques d'une montmorillonite.

Références bibliographique

- [1] **K.Suzuki et col**, zeolites, 1986, Vol6,P .290-298
- [2].**J. Valyon, J. Mihalyfi, H.K. Beyer, P.A. Jacobs**, Proc. Workshop on Adsorption, Berlin,DDR 1979.
- [3] **MadeJova.J**, FTIR technique in Clay mineral study. Vib. Spectrosc.3, 1-10, 2003.
- [4] **J.B.Dixon, S.B.Weed**, Minerals in soil environments, Soil Science Society of America USA, 1976, NJ, US, Patent Nunber 3, 976, 598.
- [5] **L. Coméaga**, Dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques bentonitiques dans les centres de stockage de déchets (1997). Thèse de l'Université de Lyon. France. 297 p.
- [6] **D.A.Dixon, M. N.Gray, J.Graham**, Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and USA 1996. In : Environmental geotechnics, Kamon ed., Rotterdam, Balkema, ISBN, 43-48.

Chapitre IV:

ADSORPTION DES COLORANTS (BM)

**ET (VM) SUR LA ZEOLITHE ZSM-5
SYNTHETISEE ET SUR L ARGILE DE
MAGHNIA TRAITEE**

SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

2016

CHAPITRE IV : Adsorption des colorants (BM) et (VM) par la zéolithe ZSM-5 synthétisée et l'argile de Maghnia traitée

Introduction.....	102
IV.A.1.Préparation des solutions des colorants du (BM) et du (VM).....	104
IV.A.2.Etalonnage.....	104
IV.A.3.Etude de l'adsorption du (VM) sur la zéolithe ZSM-5.....	105
IV.A.3.1.Effet du temps de contact sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe synthétisée.....	105
IV.A.3.2.Effet du pH.....	107
IV.A.3.3.Effet de la masse de l'adsorbant.....	108
IV.A.3.4.Effet de la température.....	108
IV.A.3.5.Les paramètre thermodynamiques.....	109
IV.A.4.Cinétiques d'adsorption.....	111
IV.A.5.Isothermes d'adsorption.....	114
IV.B. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur l'argile (AR) et sur une zéolithe ZSM-5 (ZEO).....	118
IV.B.1.Influence du temps sur l'adsorption du (BM).....	118
IV.B.2.Effet de la température.....	119
IV.B.3.Effet de pH.....	120
IV.B.4.Effet de la concentration des adsorbants.....	121
IV.B.5.Microscopie électronique à balayage de l'argile traitée après l'adsorption du BM.....	121
IV.B.6.Etude théorique du phénomène d'adsorption.....	124
IV.B.7.Détermination de la qualité de l'adsorption.....	126
IV.B.8.Etude cinétique d'adsorption.....	128
IV.B.8.1.Pseudo premier ordre.....	128
IV.B.8.2.Pseudo second ordre.....	130
IV.B.9.Thermodynamique d'adsorption.....	132
Conclusion.....	135
Références.....	137

Introduction

Les effluents des industries sont déversés dans la nature et contaminent ainsi le sol, les eaux et les plantes. Les colorants sont les polluants les plus rencontrés dans la nature. Afin de récupérer les eaux usées pour l'agriculture ou autres utilisations, ces dernières subissent des traitements de dépollution.

Les techniques de traitement des eaux polluées sont nombreuses. Dans le présent travail, notre choix s'est porté sur le processus d'adsorption sur l'argile de Maghnia traitée et sur la ZSM-5(pyrr) synthétisée.

L'adsorption du bleu de méthylène et du vert de méthyle a été utilisée pour la détermination des surfaces spécifiques des smectites et des zéolithes [1,2].

Le (BM) est l'un des polluants le plus rencontré dans les effluents colorés [3]. Ce qui explique les nombreux travaux portant sur l'étude de l'élimination de ce colorant par le processus d'adsorption sur différents adsorbants [3, 4, 5, 6].

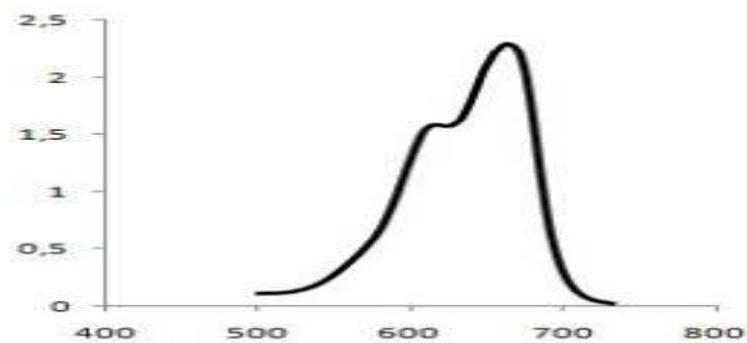
Dans ce chapitre, nous étudions l'adsorption des colorants, le bleu de méthylène(BM) et le vert de méthyle (VM) sur l'argile de maghnia traitée, et celle du (VM) sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée. Les différentes lois cinétiques (équations de vitesse et de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre) sont appliquées à l'adsorption du (BM) et du (VM) sur nos deux adsorbants. Les résultats sont exploités selon les formes linéarisées des modèles de Freundlich et de Langmuir pour les cas étudiés.

Sur la figure IV.1, nous donnons la structure chimique et les spectres infrarouges du vert de méthyle et du bleu de méthylène.

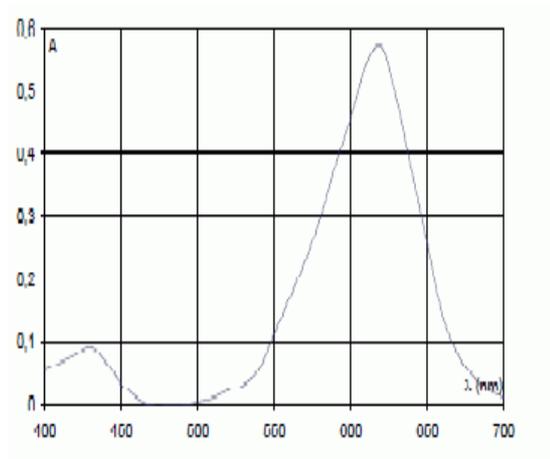
2016



Structure chimique du bleu de méthylène.



(a): Spectre visible du bleu de méthylène (C=40ml)



(b) Spectre infrarouge du vert de méthyle

Figure IV.1: Structure moléculaire, (a)spectre visible du bleu de méthylène (BM) et (b) spectre du vert de méthyle (VM)

Les spectres d'absorption en UV-visible (**FigureIV.1**) du (BM) et du (VM) ont été obtenus par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100mg.L^{-1} . Les bandes d'absorption des deux colorants (a)663nm pour (BM) et (b) 632 nm pour (VM), sont observées.

IV.A.1Préparation des solutions des colorants du (BM) et du (VM)

Des solutions mères du (BM)(Fluka) et du (VM) (Sigma-Aldrich, concentration en colorant $\geq 90\%$) avec une concentration de 1000 mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de (BM) ou (VM) avec de l'eau distillée. La solution mère subie une dilution à la concentration initiale désirée. Nous suivons ensuite, l'adsorption du (BM) et du (VM), sur l'argile de Maghnia et sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée.

IV.A.2.Etalonnage

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative simple d'application, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [7].

Pour calculer la concentration du (BM) ou du (VM) qui reste après l'adsorption, la droite d'étalonnage (Absorbance (DO)= $f(C)$) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser, pour des pH de 3 à 10 est utilisée.

Au cours de l'analyse des solutions, si la valeur de l'absorbance se trouve hors de la linéarité, les solutions seront diluées.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

De 10 à 40 mg de matériaux est mise en suspension dans 20 ml d'une solution de colorant à la concentration désirée sous forte agitation et pendant 24 heures.

Le pH des solutions est ajusté (pH de 3-12 pour (BM) et de pH de 2-12 pour (VM) en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique 0.1 mol.L^{-1} ou d'hydroxyde de sodium 0.1 mol.L^{-1}), le temps de contact (0-180 min), la température de la solution (20-90 °C). L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.

Divers facteurs interviennent sur le mécanisme d'adsorption :

- le temps de contact
- le pH,
- la masse de l'adsorbant
- la température

IV.A.3. Etude de l'adsorption du (VM) sur la zéolithe ZSM-5

IV.A.3.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe synthétisée.

La courbe représentative de fonction $q_{\text{ads}} = f(t)$, représente la quantité adsorbée en fonction du temps (**Figure IV.2**).

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [8]:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times (V/m) \quad (1)$$

Avec :

Q_e : quantité du colorant par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale du colorant (mg.l^{-1}) ;

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l^{-1}) ;

V : volume de la solution (l);

m : masse de l'adsorbant (g).

La quantité adsorbée de colorant sur la zéolithe en fonction du temps, est représentée sur la figure IV.2.

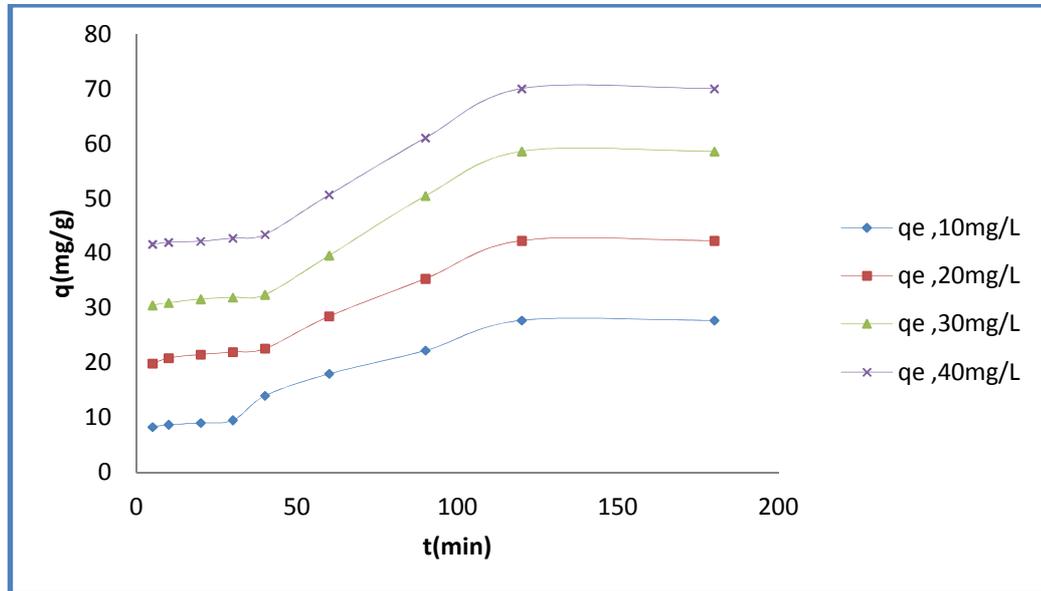


Figure IV.2: Cinétique d'adsorption en fonction de la concentration initiale (VM) sur (ZEO) ($m=10\text{mg}$, $V=20\text{ml}$, $T=25^\circ\text{C}$ et $\text{vit}=250\text{tr/min}$).

Sur la figure.IV.2, nous observons que la quantité adsorbée du (VM) est meilleure pour une concentration de 40mg/g. L'augmentation de la concentration initiale fait croître la quantité adsorbée des colorants sur la zéolithe. Ces résultats sont confirmés par la littérature [9]. L'équilibre est atteint au bout 120 min pour les différentes concentrations de la zéolithe. La quantité maximum adsorbée à l'équilibre est de 70.084mg/g.

L'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci est expliqué par le fait que les sites actifs sont disponibles au début de la réaction [10].

IV.A.3.2.Effet du pH

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe ZSM-5(pyrr), nous utilisons : 10mg de zéolithe, 100ml de colorant (de concentration 30mg/l) à des pH différents, à une température de 25°C et un temps de contact de 120 min. Les résultats sont représentés sur la **figure IV.3**.

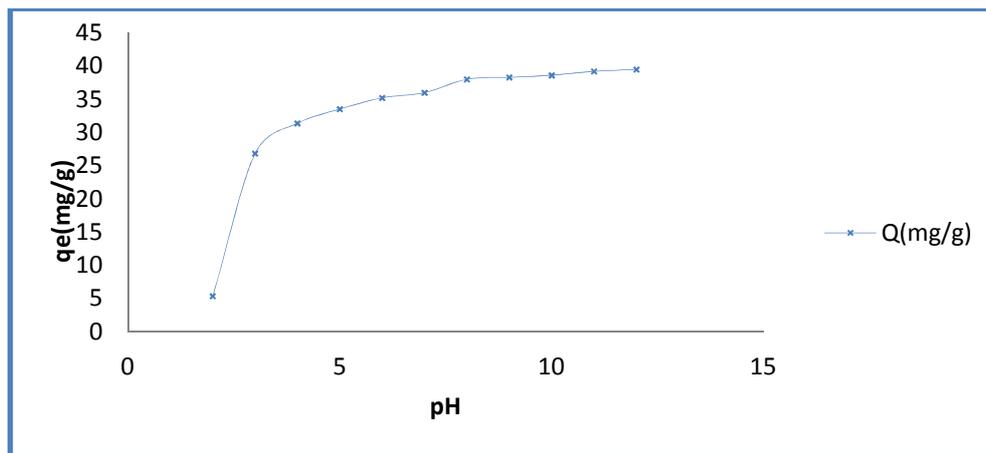


Figure IV.3: Effet du pH sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe, ($m_{\text{zéolithe}}=10\text{mg}$, $V=20\text{ml}$ de solution de colorant, $T=25^\circ\text{C}$, $C=30\text{mg/l}$ et $\text{vit}=250\text{ tr/min}$).

Dans les pH très acides (pH=2-3), la quantité adsorbée augmente rapidement. L'adsorption croît faiblement jusqu'à pH=6 environ pour rester constante jusqu'à pH=12.

Le comportement de l'adsorption du (VM) sur la zéolithe est étudié sur une gamme de pH allant de pH= 3 à pH=14.

La Figure IV.3, montre une légère augmentation de la quantité adsorbée du (VM) lorsque le pH de la solution augmente [11-12-13]. Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la Kaolinite [14].

IV.A.3.3 Effet de la masse de l'adsorbant.

Pour déterminer l'effet de la masse de la zéolithe sur le phénomène de l'adsorption, nous avons fait varier la masse de la zéolithe, la solution de VM étant de 20mL (40 mg/L), à laquelle nous ajoutons les quantités de la zéolithe (figure IV.4).

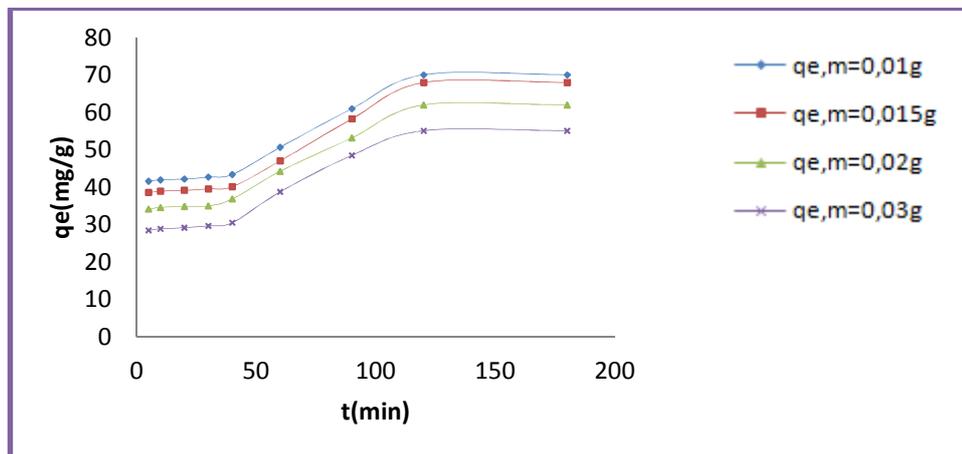


Figure IV.4: Effet de la masse de la zéolithe sur l'adsorption du(VM) ($C=40\text{mg/l}$, $T=25\text{C}^\circ$, $V=20\text{ml}$ et $Vit=250\text{tr/min}$)

Lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant, la quantité du(VM) diminue, une partie des sites d'adsorption restent non occupés [15].

IV.A.3.4.Effet de la température.

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, les expériences sont faites dans un bain marie, avec des températures variant entre 20°C et 90°C (figure IV.5).

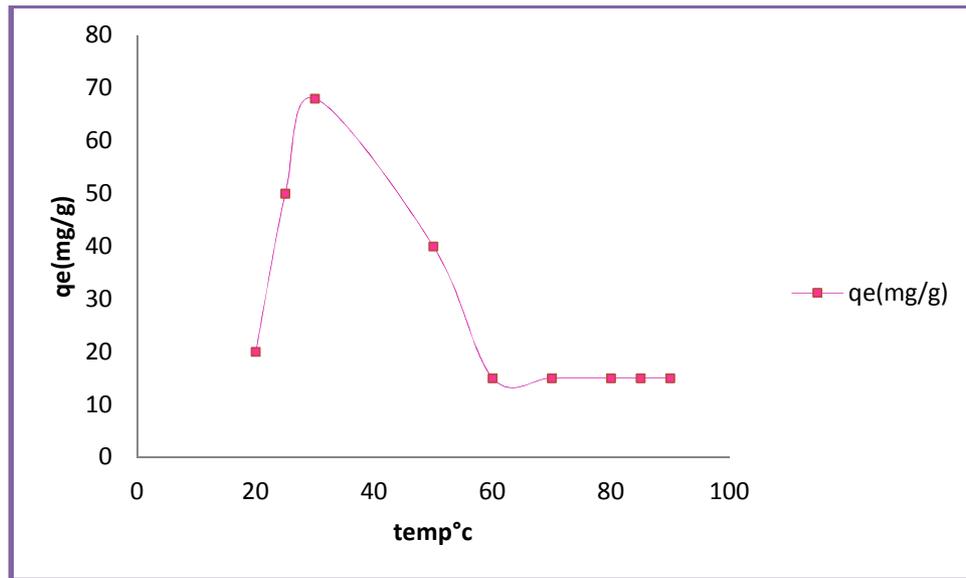


Figure IV.5: Effet de la température sur l'adsorption du (VM) sur la zéolithe ZSM-5(pyrr).

L'augmentation de la température ne favorise pas le bon déroulement du phénomène d'adsorption [16]. Economiquement et écologiquement, les résultats obtenus sont satisfaisants, les meilleurs résultats sont obtenus à 25°C.

IV.A.3.5. Les paramètres thermodynamiques

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes [17] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad q_e/c_e = e^{\Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT}$$

Avec :

ΔH° , l'enthalpie (kJ/mol), ΔS° , l'entropie en (J/mol. K), T, la température en kelvin, R, la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/molK), q_e , la quantité adsorbée (mg/g) et C_e , la concentration à l'équilibre (mg/l).

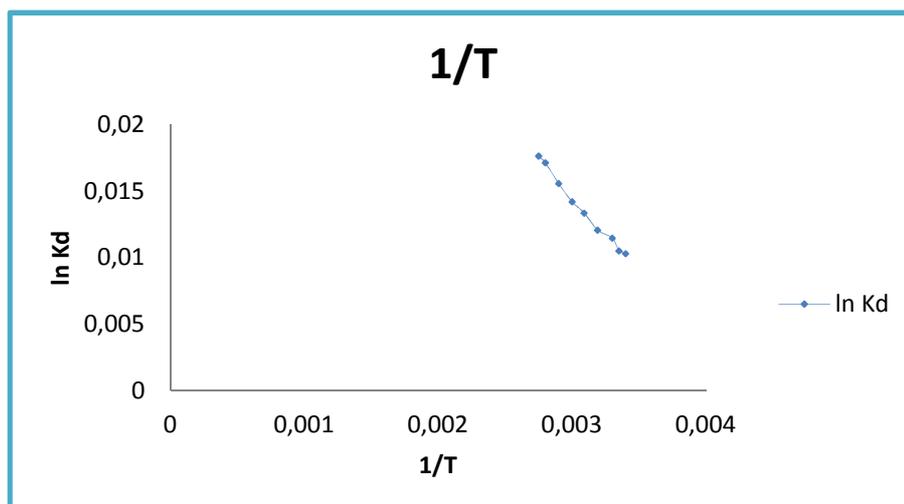


Figure IV.6 : Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le (VM) sur la zéolithe ZSM-5(pyrr).

La fixation du (VM) en solution sur la zéolithe est spontanée [18,19], $\Delta G_0 < 0$. Aussi, $\Delta H_0 < 0$, le phénomène est exothermique [20,21]. Il n'y a pas de changement dans la structure des matériaux pendant le phénomène d'adsorption, nous avons une entropie négative [22, 23]. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du (VM) sur la zéolithe sont consignés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du VM sur la zéolithe.

dye	T(K)	$\Delta G(Kj,mol^{-1})$	$\Delta_{ads}H(Kj,mol^{-1})$	$\Delta_{ads}S(j,k^1,mol^{-1})$	R^2
VM	293	-25.09	-25.13	-0.0001337	0.991
	298	-26.01	-26.06	-0.000167	
	303	-28.86	-28.92	-0.000199	
	313	-31.38	-31.43	-0.000148	
	323	-35.85	-35.9	-0.000154	
	333	-39.31	-39.37	-0.000169	
	343	-44.2	-44.265	-0.000185	
	353	-50.3	-50.37	-0.000189	
363	-53.23	-53.3	-0.000172		

IV.A.4 Cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés pour cette étude: modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [24] :

$$dq/dt=K (q_e-q_t) \quad (16)$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du (VM) sur la zéolithe en (min^{-1}).

q_e : quantité du (VM) adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : quantité du (VM) adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t= q_e (1- e^{-k_1 t}) \quad (17)$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln (q_e-q_t) = \ln q_e-k_1 t$

On trace $\ln (q_e-q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

b- Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [25]:

$$dq/dt=K_2(q_e-q_t)^2 \quad (18)$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du (VM) sur la zéolithe ZSM-5(pyrr) en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (19)$$

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Sur les figures IV.7 et IV.8, nous représentons la modélisation de la cinétique du (VM) en fonction de la concentration pour la zéolithe ZSM-5(pyrr) : modèle de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre.

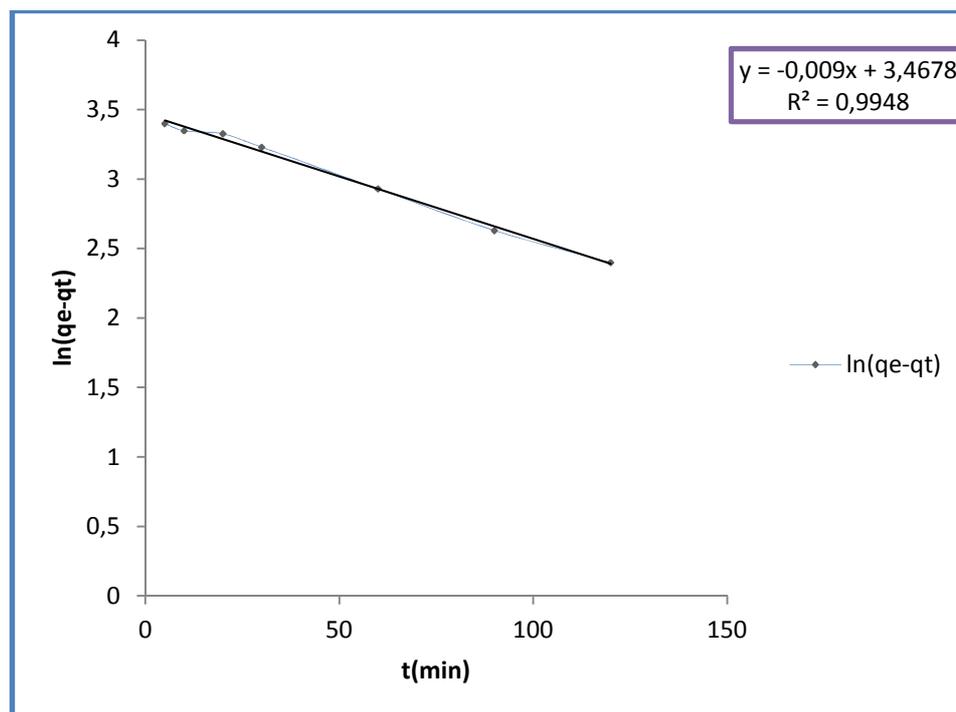


Figure IV.7: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du (VM) en fonction de la concentration pour la zéolithe ZSM-5(pyrr), le modèle de pseudo-premier-ordre- .

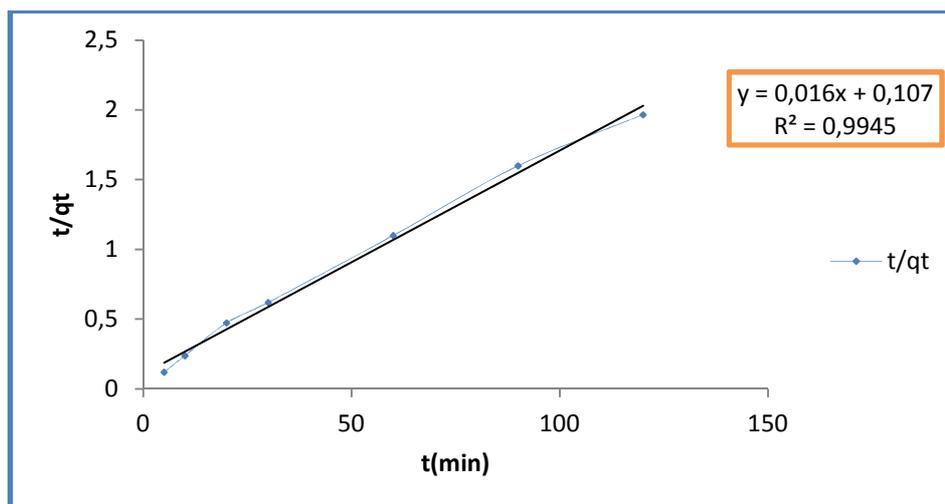


Figure IV.8: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique du (VM) en fonction de la concentration pour la zéolithe ZSM-5(pyrr), le modèle de pseudo-second-ordre.

Plus le facteur de corrélation est élevé et plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [26].

La régression pour les deux modèles est supérieure à 90 % (Tableaux IV.2 et IV.3) et les valeurs des capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales (Δq) sont proches (modèle de Lagergren).

Le pseudo premier ordre décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur la zéolithe ZSM-5(pyrr).

Tableau IV.2: Paramètres cinétiques du pseudo premier ordre.

C(mg/L)	K_1 (min^{-1})	$q_{e\text{ the}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	Régression	$t_{1/2}$
VM 40mg/L	0.00705	70.05	32.27	99.50	98.31

Tableau IV.3: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre.

C(mg/L)	K_2 (mg/gmin^{-1})	$q_{e\text{ the}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	Régression	$t_{1/2}$
VM 40mg/L	0,0164	70.05	137.93	99.40	1.32

IV.A.5. Isothermes d'adsorption

Il existe plusieurs modèles, mais, les modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich. Le meilleur modèle applicable parmi ceux que nous avons choisis sera évalué à partir du coefficient R^2 ($0 < R^2 < 1$).

a-Modèle de Langmuir [27].

Ce modèle décrit une adsorption monocouche, par l'expression suivante :

$$q_e = q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (20)$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l), q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g), q_{\max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation donne :

$$C_e/q_e = 1/q_{\max} C_e + 1/q_{\max} K_L \quad (21)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max} K_L$. L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L défini par [27].

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (22)$$

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible ; si ($0 < R_L < 1$) alors elle est favorable, si ($R_L = 1$) elle est linéaire et si ($R_L > 1$) elle est défavorable.

b- Modèle de Freundlich.

Le modèle empirique de Freundlich [28] est basé sur l'adsorption sur des surfaces Hétérogènes.

$$q_e = k_f C_e^{1/n_f} \quad (23)$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n : des constantes de Freundlich, K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable [29].

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$:

$$\log q_e = \log k_f + 1/n_f \log C_e \quad (24)$$

Les résultats de l'étude des isothermes du (VM) sur la (ZEO), nous a permis de tracer les figures IV.9, IV.10, IV.11.

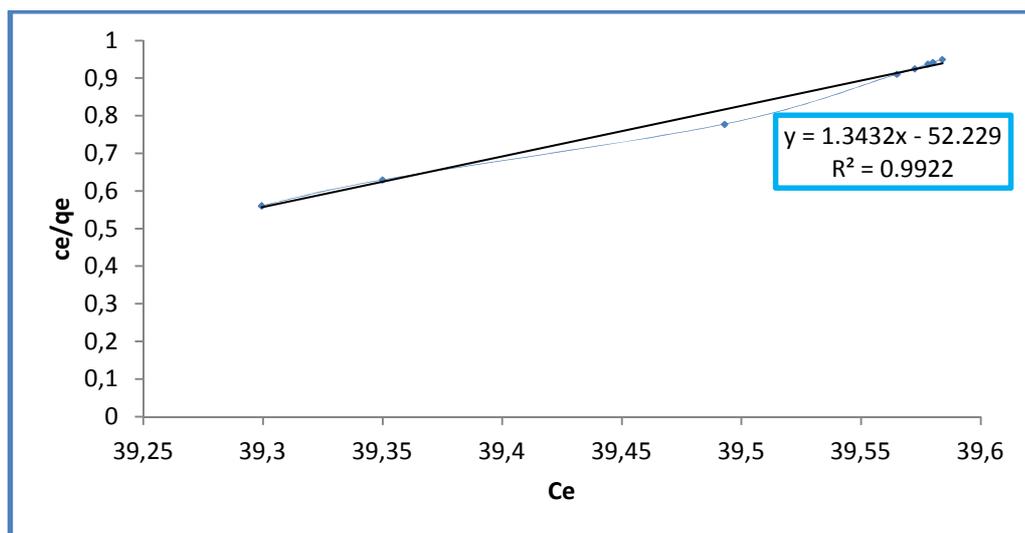


Figure IV.9: Modèle de Langmuir du (VM) sur la (ZEO).

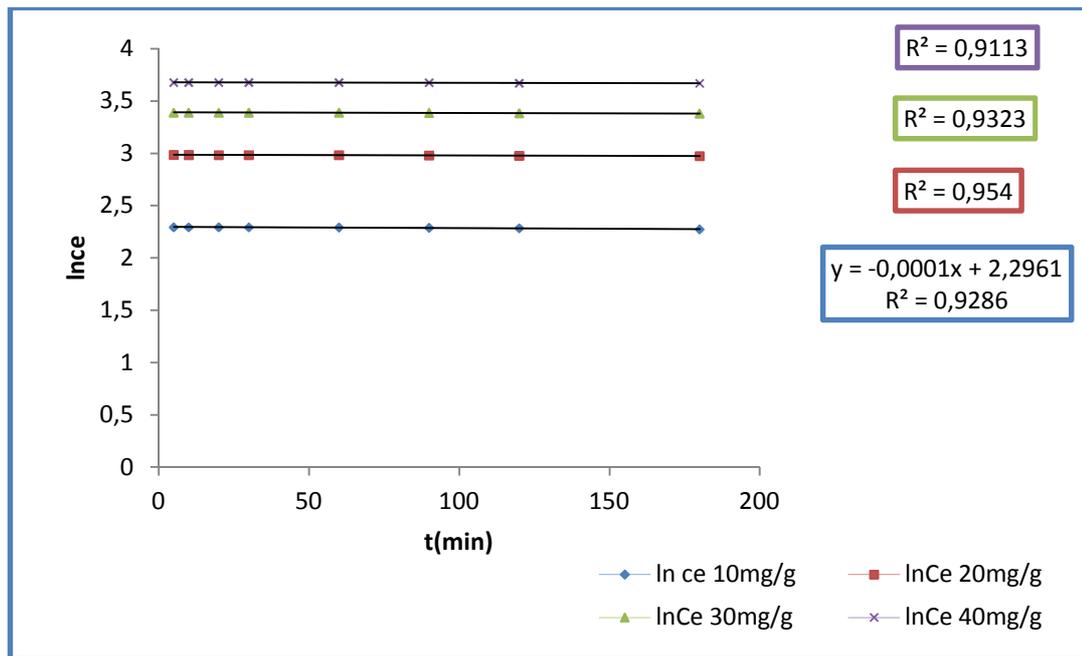


Figure IV.10 Variation de lnC en fonction du temps t (transport externe).

Le tableau IV.4, rassemble les rapports R_L en fonction de la concentration initiale.

Tableau IV.4: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale.

$C_{initiale}$	10	20	30	40
$R_{L,VM}$	0.00255	0.0011	0.00068	0.00047

2016

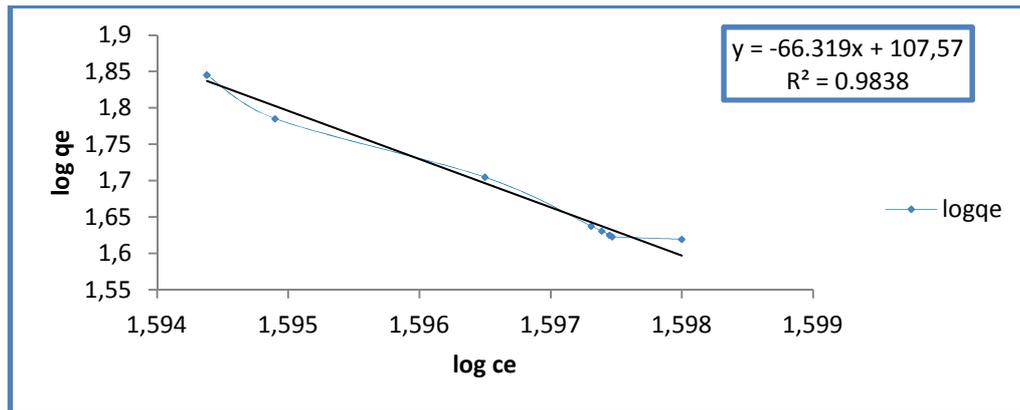


Figure IV.11: Modèle de Freundlich de l'isotherme du (VM) sur la ZSM-5.

Le tableau IV.5, donne les paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.

Tableau IV.5: Paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich

Modèle	Vert de Méthyle
Langmuir	
q_{\max} (mg/g)	70.084
k_l (l/mg)	0.0252
R^2	0.9922
Freundlich	
N_f	2
K_f (mg/g) (l/mg) ^{1/n}	11.17
R^2	0.9838

IV.B. Etude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur l'argile (AR) et sur une zéolithe ZSM-5 (ZEO).

IV.B.1. Influence du temps sur l'adsorption du BM.

La valeur du temps de contact sur Colorant-(AR) et colorant-(ZEO) est importante dans le phénomène d'adsorption. Les résultats des expériences sont rassemblées sur le tracé de la courbe, quantité adsorbée en fonction du temps (figure IV.12).

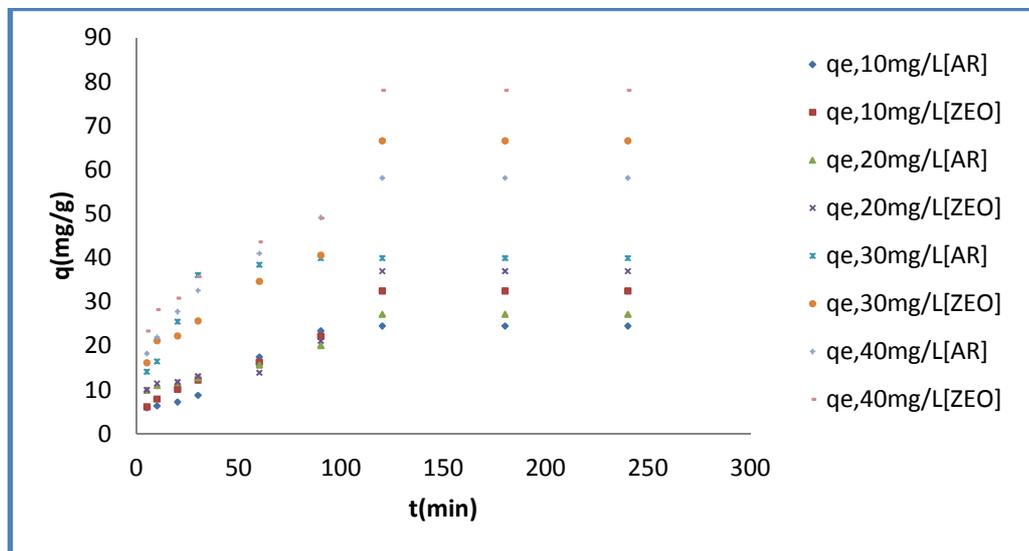


Figure IV.12: Influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption du (BM) sur (AR) et (ZEO), $[AR] = [ZEO] = 1,0$ g/L;

agitation: 250 tr/min; pH_{milieu} : 4,9;

T_{milieu} : 25 °C

La **figure IV.12**, montre que la quantité adsorbée du (BM) augmente rapidement au début du processus (30min) puis lentement vers les 60min, ensuite une augmentation brusque vers les 20 minutes, au delà de ce temps, la quantité adsorbée, reste constante pour former un palier. Les molécules de BM sont de taille moyenne et peuvent facilement aller vers les pores internes jusqu'à leur saturation.

La quantité adsorbée pour les deux adsorbants (AR et ZEO) augmente avec la concentration initiale du (BM) (**TableauIV.6**).

TableauIV.6: Quantités adsorbées sur le (AR) et (ZEO) à différentes concentrations initiales du (BM).

C(mg/L)	10	20	30	40
q_e [AR]	5.987	10	14.18	18.317
q_e [ZEO]	6.21	10.07	16.22	23.41

IV.B.2.Effet de la température

Les expériences permettant de déterminer la température à laquelle nous avons la meilleure adsorption du BM sur (AR) et sur (ZEO), ont été réalisées, à l'aide d'un bain marie (avec des températures entre 20°C et 90°C). **La figure IV.13**, montre une diminution de la quantité adsorbée du (BM) en fonction de l'augmentation de la température. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [16].

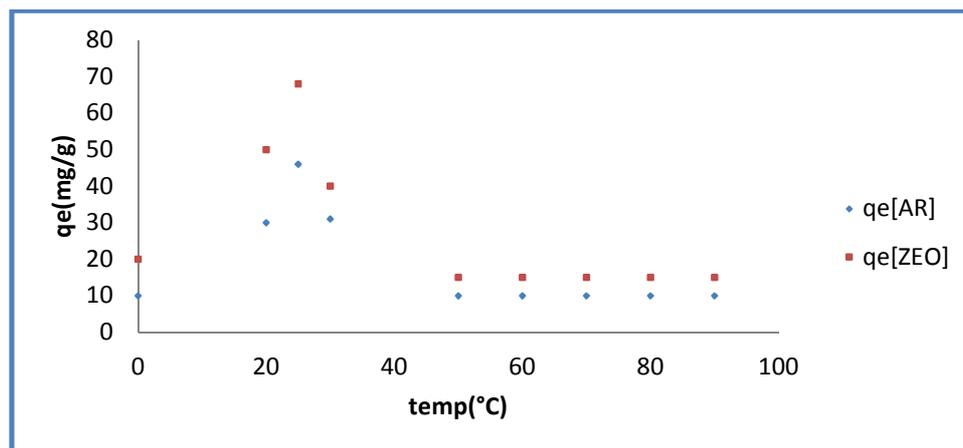


Figure IV.13: l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du (BM) sur (AR) et sur la (ZEO), ZSM-5(pyrr).

Les courbes de la **figure IV.13** montrent aussi que, les quantités adsorbées de (BM) sur l'argile, dans toute la gamme de température

étudiée, sont inférieures à celles adsorbées sur la zéolithe ZSM-5(pyrr). Nous pouvons penser aussi que l'augmentation de la température aurait pour effet de déstabiliser les forces physiques mises en jeu.

IV.B.3.Effet de pH

L'étude de l'effet du pH sur le taux d'adsorption du (BM), est réalisée sur une gamme de pH allant de pH=3 à pH=12, avec les conditions expérimentales suivantes: une concentration initiale de 40mg/L de colorant, une masse de l'adsorbant de 1g/L et à une température de 25°C. Nous ajustons le pH de la solution aux valeurs désirées par ajout de HCl (1N) et de NaOH (1N). Après l'adsorption du colorant, le matériau est récupéré par filtration, le filtrat est ensuite analysé par UV-Visible. **La figure IV.14**, montre une augmentation du pH avec l'augmentation de la capacité d'adsorption du (BM).

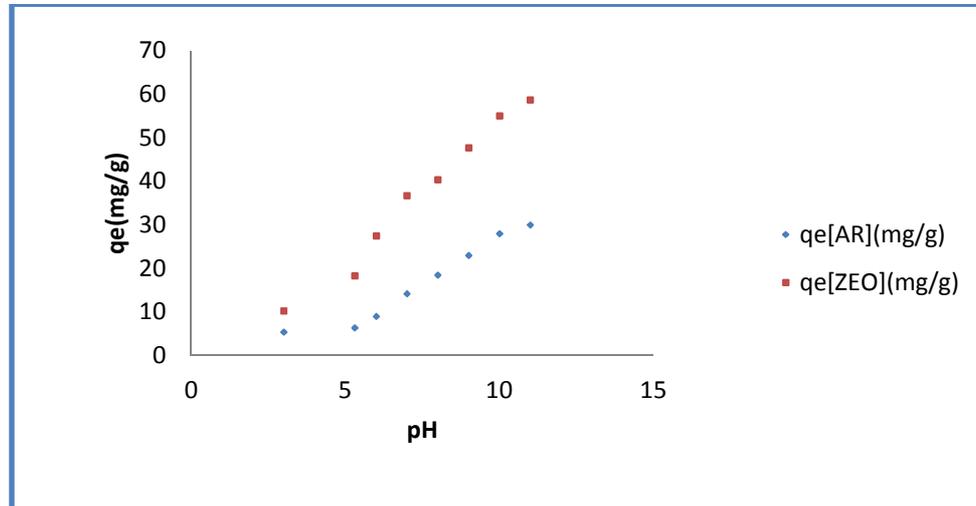


Figure.IV.14 : Effet du pH sur l'adsorption du (BM) sur l'argile et la zéolithe ZSM-5(pyrr).

En effet, les capacités d'adsorption à l'équilibre des deux adsorbants; argile et zéolithe ZSM-5(pyrr) sont respectivement de 5.42 mg/g et 10.25 mg/g pour un pH=3, et 30mg/g et 58.71mg/g pour un pH=11.

IV.B.4.Effet de la concentration d'adsorbant des adsorbants

La concentration de (AR) et de (ZEO) varie entre 0.01 et 0.02 g/L. L'étude de l'effet de la masse des deux adsorbants sur la quantité du BM adsorbée à l'équilibre q_e (**Figure IV.15**) montre que q_e augmente avec le temps.

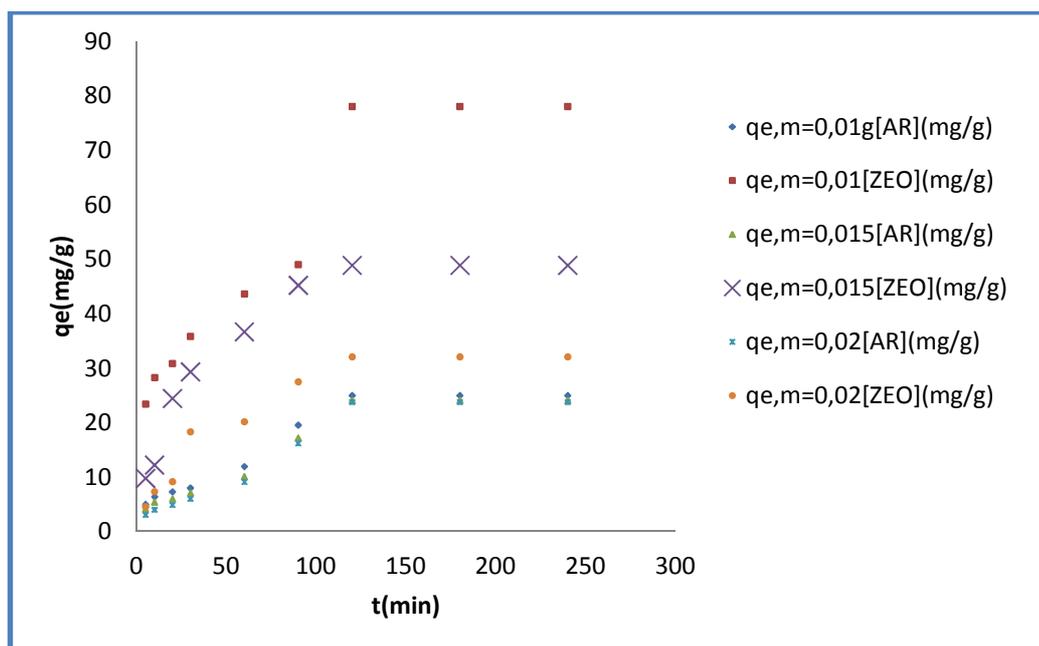


Figure IV.15: Etude de l'effet de la masse de l'adsorbant à l'équilibre sur l'adsorption du (BM).

Les molécules de colorant se fixent sur l'adsorbant jusqu'à sa saturation.

IV.B.5.Microscopie électronique à balayage de l'argile traitée après l'adsorption du BM.

Nous avons réalisé une photo MEB de l'argile traité après l'adsorption du bleu de méthylène (figure IV.16a et 16 b).

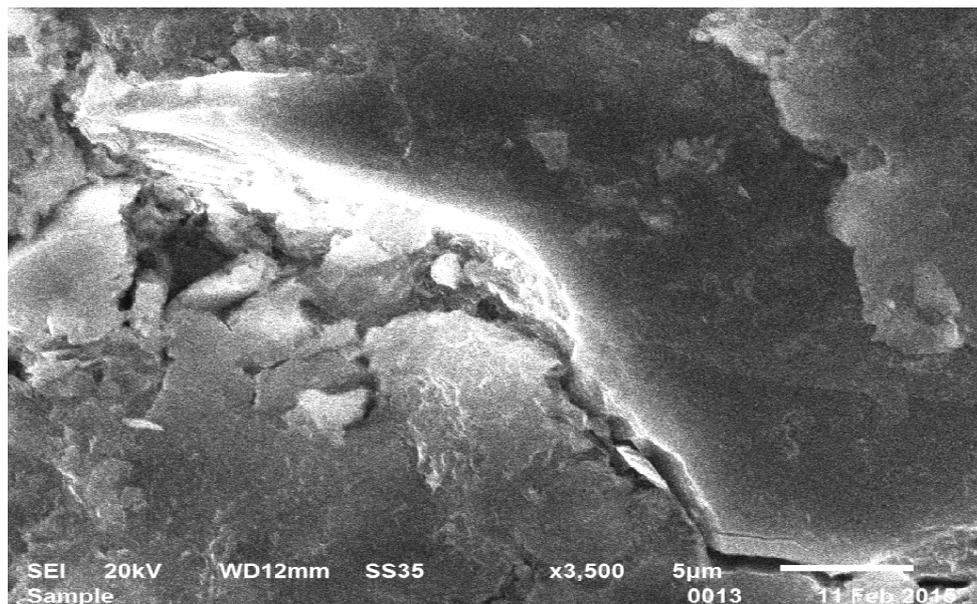


Figure IV.16a:Photo MEB de l'argile traitée après l'adsorption du bleu de méthylène

Cette photo, révèle d'une part un film sur la surface du matériau (fixation du colorant sur la surface de l'adsorbant) et l'écartement des feuillets après l'adsorption, d'autre part (présence des molécules de colorants entre les feuillets).

La photo MEB (figure IV.16b) donne l'analyse quantitative d'un échantillon d'argile traitée. Cet analyse indique les pourcentages massiques des différents constituants et indique, un pourcentage élevé de l'oxygène (48.77), puis celui du silicium (27.43), et de l'aluminium (10.33) après. Le fort pourcentage de l'oxygène est dû au fait qu'il est lié à tous les métaux sous forme d'oxydes. Les autres éléments (Cu, Fe, Mg, Na, Cl et K), sont à un pourcentage égal et inférieur à 5.

La présence du chlore, du sodium et carbone montre qu'il y a une adsorption interne, entre les feuilles. Ces photos montrent une bonne ouverture des feuillets. La molécule de colorant peut être parallèle ou perpendiculaire aux couches.

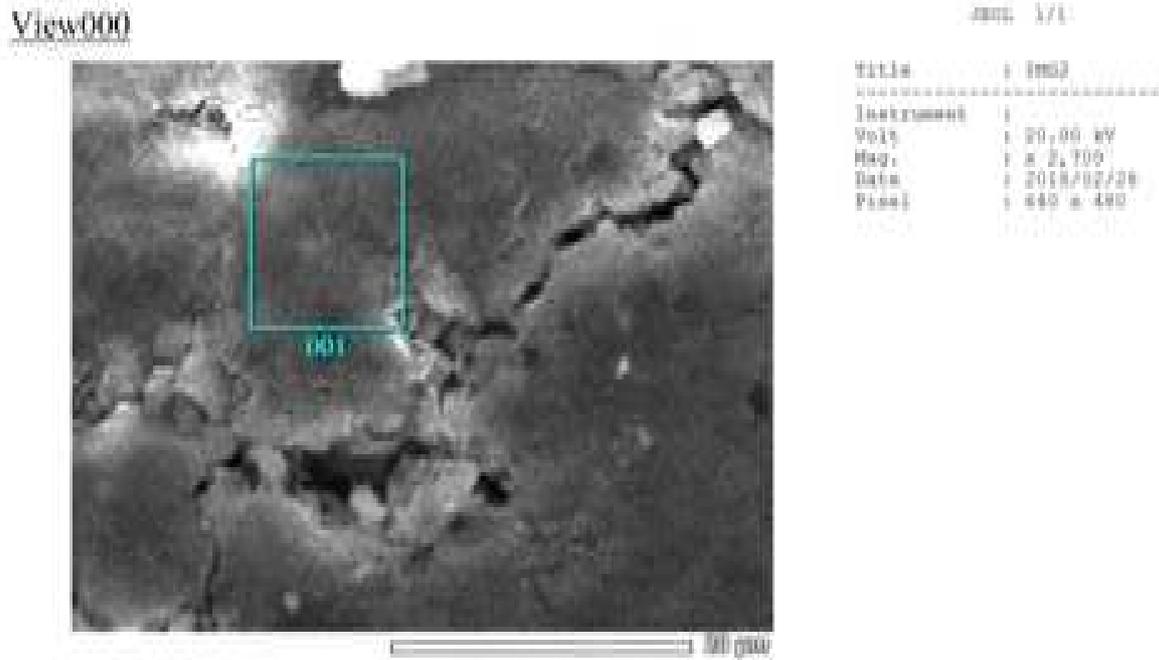


Figure.IV.16b: Photo MEB de l'argile traité après l'adsorption du bleu de méthylène.

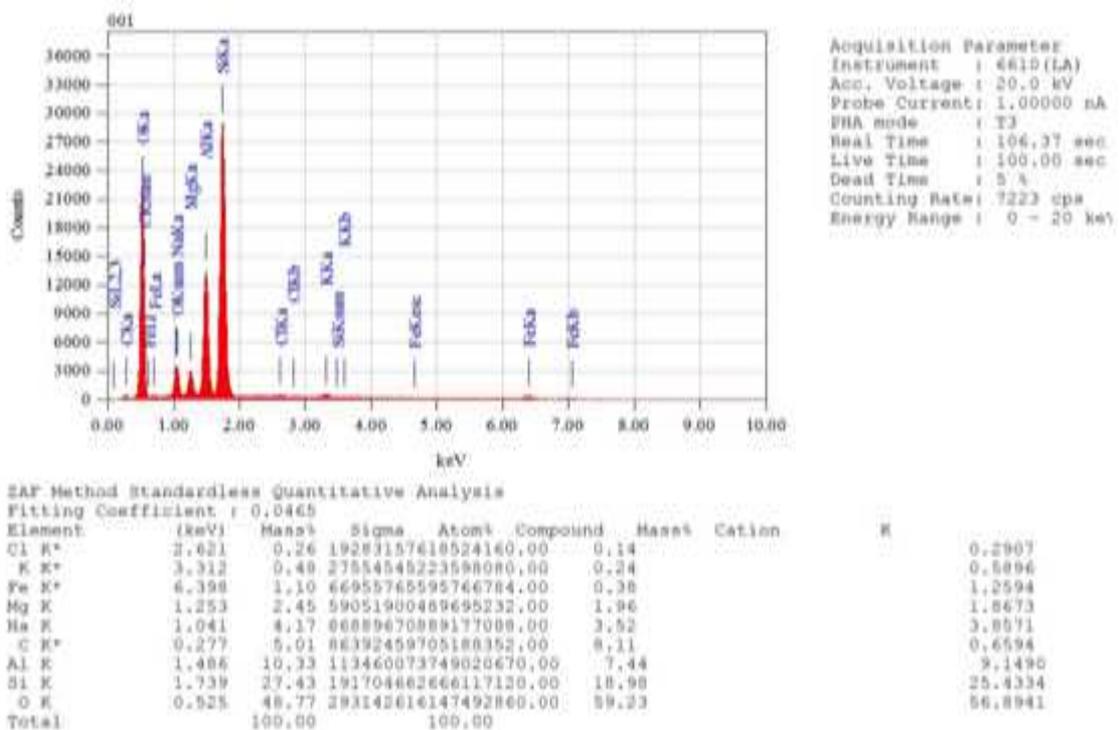


Figure.IV.17 :l'analyse par l'EDAX pour la composition.

IV.B.6. Etude théorique du phénomène d'adsorption

Pour cette étude, la concentration du bleu de méthylène (40 mg/L) et la concentration en (AR) et (ZEO) étant de 1.0 g/L, à 25°C et un temps de contact de 4h pour couvrir l'équilibre d'adsorption/désorption. Aux mesures expérimentales, nous avons appliqué les modèles, Freundlich et Langmuir. Nous déterminons ainsi, le type de modèle, auquel obéit le phénomène d'adsorption des colorants qui font l'objet de notre étude.

L'équation du modèle de Freundlich est présentée comme suit [28]:

$$q_e = x/m = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

q_e (mg/g), étant la quantité de colorant fixée à l'équilibre par l'adsorbant,

C_e , la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

K_F et $1/n$, les constantes de Freundlich liées à l'adsorption

La relation de Freundlich linéarisée est:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (2)$$

La Figure.IV.18, donne l'isotherme de Freundlich.

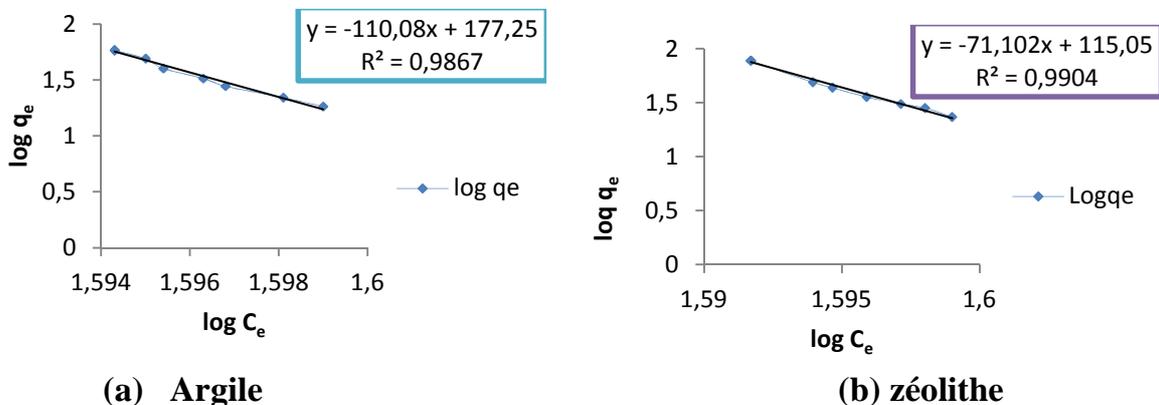


Figure.IV.18: Isotherme de Freundlich.

Les paramètres de Freundlich sont consignés dans le **Tableau .IV.7**.
L'équation du modèle d'adsorption de Langmuir est donnée comme suit [18]:

$$\log q_e = b \cdot q_{\max} \cdot c_e / (1 + b \cdot c_e) \quad (3)$$

q_e étant la quantité du colorant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g),

C_e , la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l),

q_{\max} , la capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g),

b , la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (m/mg).

La première version linéaire de l'équation de Langmuir:

$$C_e/q_e = 1/q_{\max} \cdot C_e + 1/q_{\max}^b \quad (4)$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ ou $C_e/q_e = f(C_e)$, une droite dont la pente est l'ordonnée à l'origine ce qui nous permettent de déterminer q_{\max} et K_L . Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du (BM) sur (AR) et (ZEO) sont modélisés par la relation de Langmuir. La présentation graphique de l'isotherme de Langmuir sous la forme II linéarisée pour les deux matériaux est présentée sur la **Figure IV.19**.

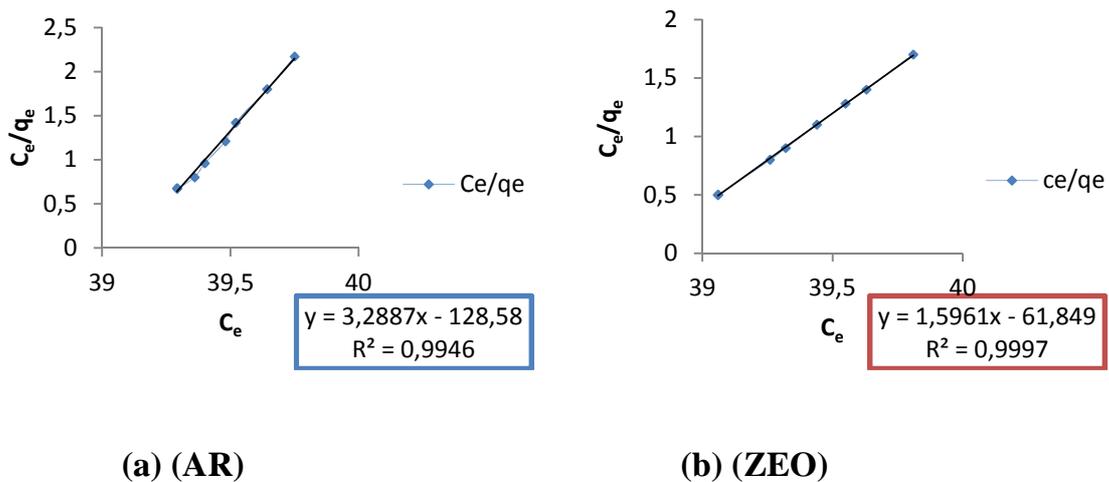


Figure IV.19: Isotherme de Langmuir

Les résultats, montrent que l'équation de Langmuir 1ère version est la plus adaptée :

R^2 , Langmuir 1ère version est: 0,9946 ,0.9997 et Freundlich, 0,98 ,0.9904.

Pour l'argile, la quantité adsorbée maximale calculée, selon le modèle de Langmuir 1ère version, est de $q_e=58.208$ mg/g et q_e , expérimentale est de $q_e=58.21$ mg/g, celle de la zéolithe est $q_e=78.08$ mg/g (expérimentale) et $q_e=78.12$ mg/g (Langmuir 1ère version). Le **tableau IV.7**, donne les paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.

Tableau IV.7: Les paramètres du modèle de Langmuir et de Freundlich.

	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max}	K_L	R^2	n	K_F	R^2
(AR)	58.208	0.025	0.9946	2	9.26	0.98
(ZEO)	78.08	0.0258	0.9997	2	12.42	0.9904

D'après certains auteurs, pour les valeurs de $n < 1$, l'adsorption est faible et pour les valeurs de n à l'intervalle $1 < n < 2$, l'adsorption est difficile.

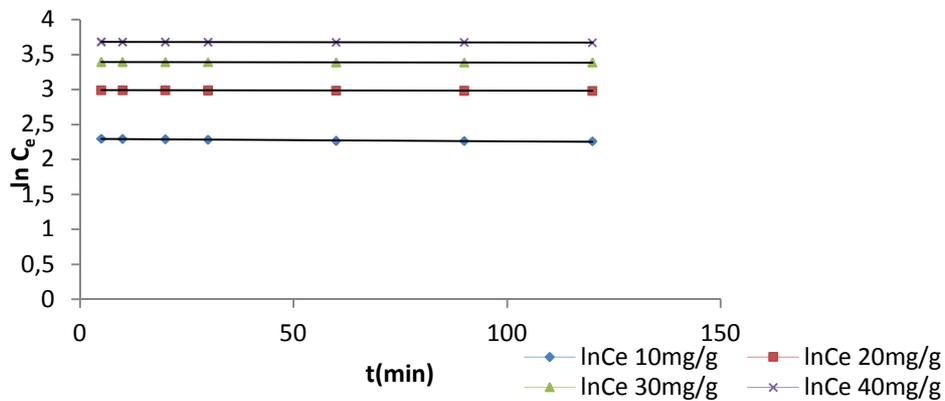
IV.B.7.Détermination de la qualité de l'adsorption

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat lorsque le processus de l'adsorption est contrôlé par le transport externe, le tracé du logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps doit être linéaire [30]. Le tracé des droites, logarithme de la concentration résiduelle en fonction du temps $\{\ln C = f(t)\}$ permet de calculer le rapport R_L [31, 32] (**Figure IV.20**).

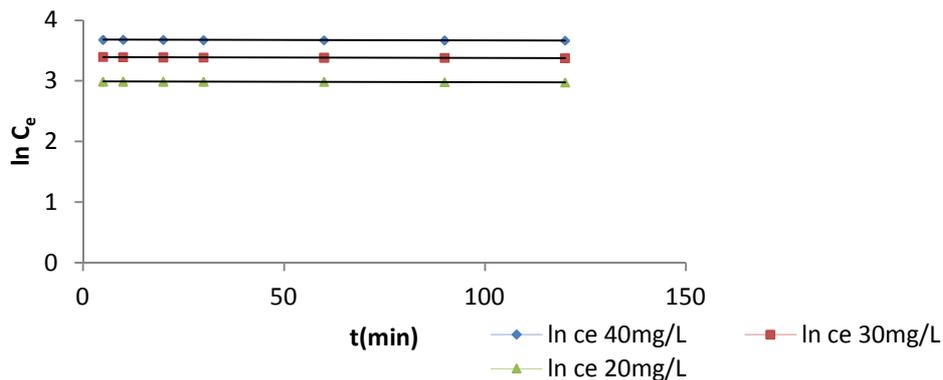
Si la valeur de ce dernier tend vers zéro, l'adsorption est favorable et est défavorable si R_L tend vers un [33, 34]. Ce rapport est calculé en fonction de la constante de Langmuir 1ère version et des valeurs des concentrations initiales (5):

$$R_L = 1/(1 + C_0 b) \quad (5)$$

R_L , est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption, b , représente les constantes thermodynamiques de Langmuir à l'équilibre et C_0 , la concentration de la solution initiale.



(a) (AR)



(b) (ZEO)

Figure IV.20 : Variation de $\ln C$ en fonction du temps t (transport externe).

Pour les conditions opératoires optimales, la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration initiale, nous avons une bonne adsorption (**Tableau IV. 8**).

Tableau IV.8: Rapport R_L en fonction de la concentration initiale.

C_{initiale}	10	20	30	40
$R_{L(\text{AR})}$	0,00296	0,00036	0,00017	0,0019
$R_{L(\text{ZEO})}$	0,0413	0,0164	0,00897	0,0073

Nous constatons que la valeur du rapport R_L décroît avec l'augmentation de la concentration initiale. Ce résultat nous permet de conclure que le solide utilisé présente une bonne capacité d'adsorption.

IV.B.8.Etude cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est réalisé sur une solution de concentration 40 mg/L, la masse des deux adsorbants étant égale à 1 mg et tous les paramètres influant sont optimisés.

IV.B.8.1.Pseudo premier ordre

Pour des concentrations faibles de soluté, le premier ordre est le plus adapté. Ce modèle est représenté par la relation de Lagergren [24] cité par Ru-Ling et col [35], il est fonction de la quantité adsorbée (6) pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide.

Le pseudo-premier-ordre est représenté par la relation [36,37]:

$$dq/dt=K(q_e-q_t) \quad (6)$$

L'intégration de l'équation (6) pour les conditions aux limites:

$q = 0$ à $t = 0$ et $q = q_e$ à $t = t$ équilibre

$$\ln(q_e-q_t)/q_e = -Kt \quad (7)$$

q_e représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; q_t , la quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

t : Temps du processus d'adsorption, il est de 5 à 90 minutes ;

k : Constante de vitesse de pseudo premier ordre (min^{-1}).

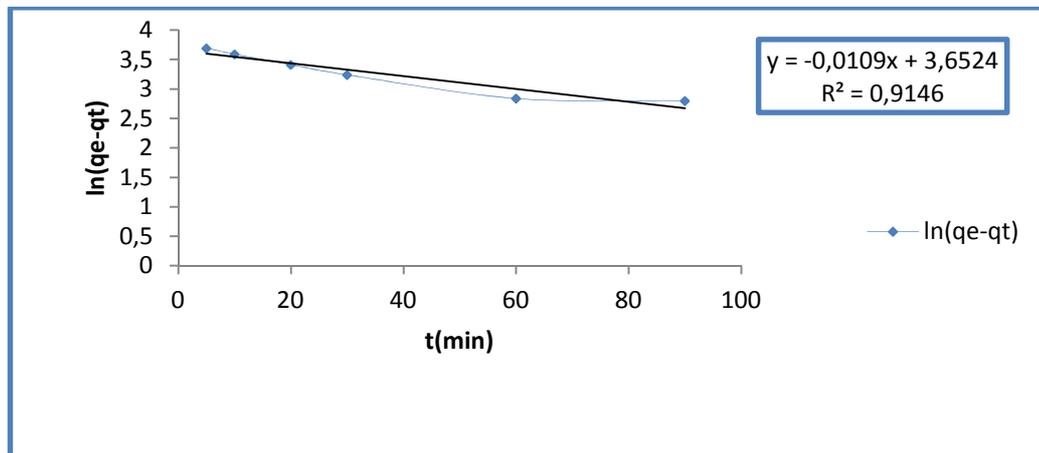
$$\ln (q_e - q_t) = -K.t + \ln q_e \quad (8)$$

En reportant les résultats expérimentaux sur l'équation (8), nous devons obtenir une droite de pente ($-k$) et d'ordonnée à l'origine $\ln (q_e)$ [38].

Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0,9.

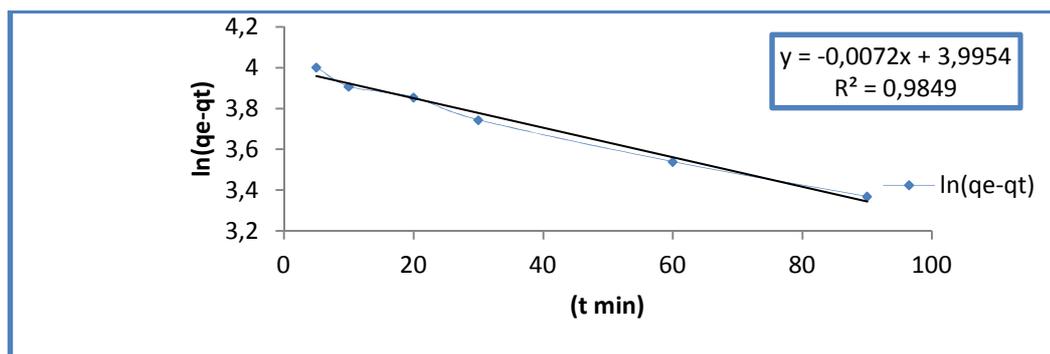
($R^2 \geq 0,9$) et les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches des valeurs mesurées expérimentalement [39, 40].

En traçant $\ln (q_e - q)$ en fonction du temps t (**Figure.IV.21**), nous calculons les paramètres cinétiques du modèle Lagergren (**Tableau IV. 9**).



(a)(AR)

2016



(b)(ZEO)

Figure IV.21 : Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} ordre d'adsorption du colorant sur l'argile et la zéolithe.

Tableau IV. 9: Paramètres cinétiques du modèle de Lagergren.

C(mg/L)	K(min ⁻¹)	q _{e the} (mg/g)	q _{e exp} (mg/g)	Regression	t _{1/2}
[AR] 40mg/L	0,012	58,21	48,91	91,46	49,3
[ZEO] 40mg/L	0,012	78,12	54	98,49	102,68

IV.B.8.2. Pseudo second ordre.

L'application du modèle de Blanchard [41] nous permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption.

$$dq/dt = K(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

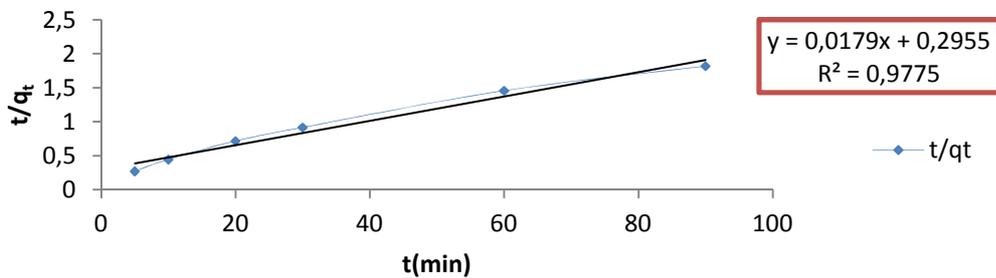
q_e étant quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; q_t, quantité adsorbée au temps t (mg/g) ; t, temps du processus d'adsorption, il est de 5 à 90 minutes ;

k_a, Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre (min⁻¹).

En intégrant l'équation (9) et en appliquant les conditions aux limites, nous obtenons l'équation (10):

$$t/q = 1/kq_e^2 + t/q_e \quad (10)$$

En portant t/q en fonction du temps t , nous devons obtenir une droite de pente $1/q$ et d'ordonnée à l'origine $1/k q_e^2$ (Figure IV.22).



(a) Argile

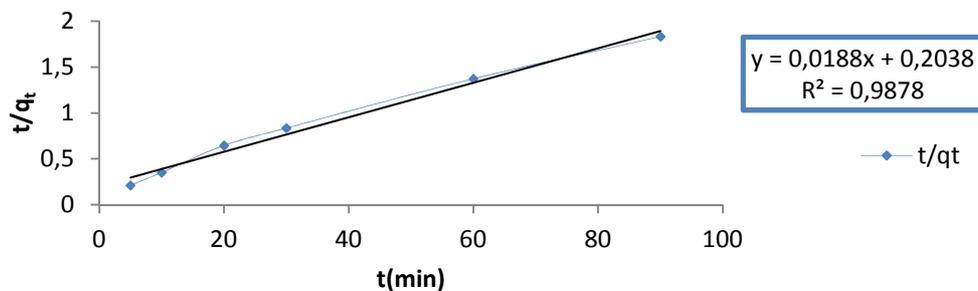


Figure.IV.22: Présentation du modèle de Blanchard sur une solution 40 mg/l.

Le modèle de Blanchard est vérifié seulement si les coefficients de corrélation $R^2 \geq 0,9$ et les valeurs des capacités maximales théoriques et expérimentales sont proches [42, 43]. L'application du modèle de Blanchard, nous a permis de calculer les coefficients de corrélation et les quantités maximales théoriques pour une solution étudiée (tableau IV.10).

Tableau IV.10: Paramètres cinétiques du pseudo second ordre.

C(mg/L)	K'(mg/gmin ⁻¹)	q _{e the} (mg/g)	q _{e exp} (mg/g)	Regression	t _{1/2}
[AR] 40mg/L	0,0149	58,21	33,84	97,75	2
[ZEO] 40mg/L	0,01492	78,12	49,06	98,78	1,36

D'après le tableau.IV.10, la régression est supérieure à 95 % et les quantités adsorbées théoriques et expérimentales sont différentes.

En conclusion, nous pouvons dire que la cinétique d'adsorption du (BM) sur les deux adsorbants est du pseudo premier ordre.

IV.B.9.Thermodynamique d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont des variations de l'enthalpie standard (ΔH°), de l'entropie standard (ΔS°) et de l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert du corps dissous de la solution à l'interface solide-liquide [44,45]. Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées en utilisant l'équation de Van't Hoff [46]:

$$K_d = q_e/c_e = e^{(\Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT)} \quad \text{et} \quad \ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (11)$$

avec R, constante de gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T, la température absolue de solution ;

K_d , le coefficient de distribution ;

q_e , quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;

C_e , concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Les valeurs de ΔH° et de ΔS° ont été calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (**Figure IV.22**).

ΔG° peut être calculé en utilisant la relation (12):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{et} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

Sur le **tableau IV.11**, nous donnons les valeurs des coefficients de distribution k_d .

Tableau IV.11: Valeurs du coefficient de distribution à différentes températures pour (AR) et (ZEO).

1/T(k)	0,0036	0,0034	0,0033	0,0033	0,0030	0,003	0,0029	0,0028	0,0027
$\ln k_d$ (AR)	0,0005	0,0025	0,0031	0,0037	0,0062	0,0075	0,0088	0,01	0,0115
$\ln k_d$ (ZEO)	0,0055	0,0075	0,0084	0,0092	0,013	0,014	0,0153	0,0163	0,0171

En remplaçant la pente par sa valeur, nous obtenons la valeur de l'enthalpie ΔH° , et ensuite l'entropie ΔS de l'équation(11). La variation de l'énergie libre ΔG° est calculée directement par l'équation (12). Les paramètres thermodynamiques pour les deux adsorbants à différentes valeurs de températures sont illustrés dans le **Tableau IV.12**

Tableau IV.12: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du (BM) sur (AR) et (ZEO) à diverses températures, (états d'adsorption: concentration initiale =40mg/L, dosage adsorbant =1.0 g.L⁻¹)

adsorbant	T(K)	$\Delta G(\text{Kj},\text{mol}^{-1})$	$\Delta H(\text{Kj},\text{mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{j},\text{k}^{-1},\text{mol}^{-1})$	R ²
(AR)	293	-6,09	-7,039	0,00324	0,9925
	298	-7,68	-8,66	-0,003288	
	303	-9,446	-10,44	-0,00329	
	323	-16,64	-17,63	-0,003	
	333	-20,95	-21,953	-0,00298	
	343	-25,094	-26,0776	-0,00286	
	353	-29,348	-30,338	-0,0028	
	363	-33,52	-34,51	-0,0027	
(ZEO)	273	-12,483	-13,477	-0,0036	0,992
	293	-18,27	-19,26	-0,00337	
	298	-20,81	-21,797	-0,00336	
	303	-23,176	-24,169	-0,0032	
	323	-34,91	-35,89	-0,003	
	333	-38,75	-39,74	-0,00294	
	343	-43,631	-44,61	0,0028	
	353	-47,83	-48,82	-0,00278	
363	-51,59	-52,59	-0,00275		

La fonction $\ln k_d = f(1/T)$ représentée par la **figure IV.23**, nous indique l'évolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$, avec les conditions opératoires : $[\text{BM}] = 40 \text{ mg/L}$, $[\text{AR}] = [\text{ZEO}] = 1.0 \text{ g/L}$.

La figure IV.22, montre une adsorption spontanée [47-48], $\Delta G_0 < 0$, lorsque l'on observe la diminution des valeurs de ΔG avec l'augmentation de la température de la solution.

2016

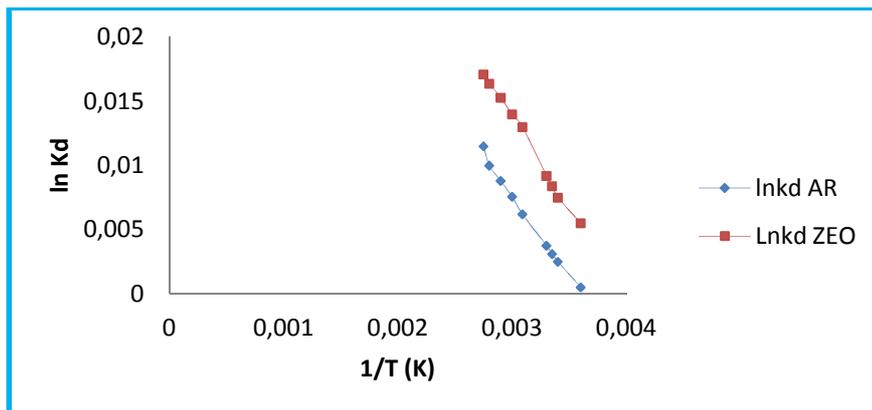


Figure IV .23: Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$, $[BM]=40$ mg/L, $[AR] = [ZEO] = 1.0$ g/L.

Nous pouvons dire aussi que le phénomène est exothermique [49-50], $\Delta H_0 < 0$. Aussi, la valeur négative de l'entropie, est attribuée au fait qu'il n'y a pas de changement dans la structure interne de l'argile et de la zéolithe pendant le phénomène d'adsorption [51, 52].

Conclusion

Une augmentation de la quantité adsorbée du (VM) est observée, lorsque le pH de la solution augmente.

A partir de l'étude cinétique, nous pouvons dire: la quantité adsorbée augmente avec la concentration du colorant dans les solutions.

Les deux modèles conviennent au processus d'adsorption du colorant sur la ZSM-5(pyrr) avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.98$.

La valeur de ΔS° est négative, nous sommes en présence d'un phénomène d'adsorption sans désordre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de changement dans la structure interne de la zéolithe pendant le processus d'adsorption.

Cette étude a montré, que le meilleur modèle est celui de de Langmuir ($R^2 > 0.993$), décrivant une adsorption homogène et en monocouche.

L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile et sur la zéolithe H-ZSM-5 (pyrr) est un phénomène spontané, exothermique et dépend du pH de la solution et de la concentration initiale du colorant. Les isothermes d'adsorption sont décrites par le modèle de Langmuir qui est défini par une capacité d'adsorption maximale qui se fait à la surface externe selon une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir et qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme et quand il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées (les molécules de colorants).

Les capacités d'adsorption maximales, pour l'argile et la zéolithe, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, sont respectivement de 58.208 et 78.08 mg/g. Le rapport d'affinité R_L montre que ces deux adsorbants présentent une bonne capacité d'adsorption et que la zéolithe présente une meilleure capacité d'adsorption.

Références bibliographique

- [1] **R.S.Juang, F.C. Wu, R.L.Tseng**, (1997)- Environ. Technol., 18, 525.
- [2] **G.Mckay, J.F. Porter, G.R. Prasad** , Water Air Soil Pollut., (1999)- 114(3-4), 423-438.
- [3] **B.J.Brüschweiler, S.Küng, D.Bürgi, L.Muralt, E.Nyfelner**, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 69 (2014) 263-272.
- [4] **L.Jian, M.Chika, R.Laursen, Z.Feng, Z.Yang, L.Wenying**, Journal of Archaeological Science, 40 (2013) 4444-4449.
- [5] **C.Montagner, M.Bacci, S.Bracci, R.Freeman, M.Piccolo**, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 79, 5 (2011) 1669-1680.
- [6] **S.Komissarchik, G.Nyanikova**, LWT - Food Science and Technology, 58, 2 (2014) 315-320
- [7] **N.Bensalaha, M.A.Quiroz.Alfaro, C.A. Martínez-Huitle**, Chemical Engineering Journal, 149 (2009) 348-352.
- [8] **M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour**, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226-233.
- [9] **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) 352-361.

- [10] **A.R. Dincer, Y. Guner, N. Karakaya**, Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Colloid and interface science* 293 (2006) 303-311.
- [11] **M. El Haddad, R. Mamouni, N.Saffaj, S.Lazar**, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, (2012) 12, 48–54.
- [12] **W.T.Tsai, H.C.Hsu, T.Yi. Su, K.Yu. Lin, C. Ming Lin, T.H. Dai**, *Journal of Hazardous Materials*, 147(2007) 1056–1062.
- [13] **C.H.Weng, Y.F.Pan**, *Journal of Hazardous Materials*, 144 (2007) 355–362.
- [14]. Ghosh d., Bhattacharyya K.G., *Applied Clay Science*, 20 (2002) 295–300.
- [15]. Dash B., India, Department Of Chemical Engineering National Institute Of Technology, Rourkela, **2010**.
- [16]. Aarfane A., Salhi A., El Krati M., Tahiri S., Monkade M., Lhadi E.K., Bensitel M. J. *Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 1927-1939.
- [17]. Min L.U., Yue-ming Z., Xiao-hui G., Xiao-hui X., Ting-ting G., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24 (2014) 1912–1917.
- [18] **S. Tunali and T. Akar**, ‘Zn(II) Biosorption Properties of *Botrytis cinerea* Biomass’, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 131, N°1-3, pp. 137 – 145, 2006.
- [19] **S.P. Dubey and K. Gopal**, ‘Application of Natural Adsorbent from Silver Impregnated *Arachis Hypogaea* Based Thereon in the

Processes of Hexavalent Chromium for the Purification of Water', Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, N°2-3, pp. 968 – 975, 2009.

[20] **A. Sarý and M. Tuzen**, 'Kinetic and Equilibrium Studies of Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Macrofungus (*Amanita Rubescens*) Biomass', Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, N°2-3, pp. 1004 – 1011, 2009.

[21] **Y. Yu, Y.Y. Zhuang and Z.H. Wang**, 'Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin', Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 242, pp. 288 – 293, 2001.

[22] **K. Ada, A. E. Sema Tan, E.Yalcin**, 'Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO Fine Powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies', Journal of Hazardous Materials, Vol. 165, N°1-3, pp. 637 – 644, 2009.

[23] **M. Alkan, Ö. Demirbas and M. Dogan**, 'Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an anionic dye sepiolite', Micropor. Mesopor. Materials, Vol. 101, N°3, pp. 388-396, 2007.

[24] **S.Lagergren, K. Svenska Vetenskapsakademiens**. Handlingar, 24 (1898) 1–39.

[25] **M.Kumar, R.Tamilarasan**, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (2) (2014) 510–519.

[26] **A.Bennani, Karim, M. Badia., M.Hachkar, M.Bakasse et A. Yaacoubi**. « Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi », Journal of Water Science, vol. 23, n° 4, 2010, p. 375-388.

- [27] **M.A.Ahmad, N.K.Rahman**, Equilibrium, Kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 170 (2011)154-161.
- [28] **R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez**, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211- 212 (2012) 310-317.
- [29] **S. Dawood, T. K. Sen**, Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid- treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic , kinetics, mechanism and process design. *Water Research* 46 (2012) 1933-1946.
- [30]. **D.M. Nevskaja, A. Santianes, V. Munoz and A. Guerrero-Ruizi**, 'Interaction of Aqueous Solutions of Phenol with Commercial Activated Carbons: An Adsorption and Kinetic Study', *Carbon*, Vol. 37, N°7, pp. 1065 – 1074, 1999.
- [31]. **M. Dogan and M. Alkan**. 'Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 267, N°1, pp. 32 – 41, 2003..
- [32]. **F.A. Abu Al-Rub, M. Kandah and N. Al-Dabaybeh**, 'Nickel Removal from Aqueous Solutions using Sheep Manure Wastes', *Engineering in Life Science*, Vol. 2, N°4, pp. 111 – 116, 2002.
- [33] **A. Kumar, Sh. Kumar, Su. Kumar, And V.G. Dharama**, *J. of Hazardous materials*, 147, Issue 1, 2007, 155-166.

[34] **Z.Aksu**, 'Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) ions onto *Chlorella Vulgaris*', *Process Biochemistry*, Vol. 38, N°1, pp. 89 – 99, 2002.

[35] **T. Ru-Ling, W.Feng.Chin, J. Ruey.Shin**, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41 (2010) 661–669.

[36] **T.Ru-Ling, W.Pin-Hsueh, W.Feng-Chin, J.Ruey-Shin**, *Chemical Engineering Journal*, 237 (2014) 153–161.

[37] **C. Yiyong, Z.Dejin**, *Chemical Engineering Journal*, 254 (2014) 579–585.

[38] **E.L. Cochrane, S. Lu, S.W. Gibb and I. Villaescusa**, 'A Comparison of Low-Cost Biosorbents and Commercial Sorbents for the Removal of Copper from Aqueous Media', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°1, pp. 198 – 206, 2006.

[39] **R. Ahmad**, 'Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions', *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 163, N°1-4, pp. 169 – 183, 2005.

[40] **A. Agrawal and K.K. Sahu**, 'Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°2, pp. 915 – 924, 2006.

[41] **L.Fei.fei, F.Jin.lin, W.Shu-guang, M.Guang-hui**, *Chemical Engineering Journal*, 219 (2013) 450–458.

- [42] **M.Kumar, R.Tamilarasan**, Journal of Materials and Environmental Science, 5 (2) (2014) 510–519.
- [43] **D. Mehmet, M.H. Karaoglu, M. Alkan**, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 1142–1151.
- [44] **A.S. Medhat, M.A. Hassan**, Chemosphere, 111 (2014) 587–595
- [45] **Ying-Chu.C., Chungsyng.L**, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 2521–2527.
- [46] **L.U.Min, Z.Yue-ming, G. Xiao-hui, X. Xiao-hui, G.Ting-ting**, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24 (2014) 1912–1917.
- [47] **S. Tunali and T. Akar**, 'Zn(II) Biosorption Properties of Botrytis cinerea Biomass', Journal of Hazardous Materials, Vol. 131, N°1-3, pp. 137 – 145, 2006.
- [48] **S.P. Dubey and K. Gopal**, 'Applicaton of Natural Adsorbent from Silver Impregnated Arachis Hypogaea Based Thereon in the Processes of Hexavalent Chromium for the Purification of Water', Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, N°2-3, pp. 968 – 975,2009.
- [49] **A. Sarý and M. Tuzen**, 'Kinetic and Equilibrium Studies of Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Macrofungus (Amanita Rubescens) Biomass', Journal of Hazardous Materials, Vol. 164, N°2-3, pp. 1004 – 1011, 2009.

[50] **Y. Yu, Y.Y. Zhuang and Z.H. Wang**, 'Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin', *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 242, pp. 288 – 293, 2001.

[51] **K. Ada, A. E. Sema Tan, E.Yalcin**, 'Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO Fine Powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, N°1-3, pp. 637 – 644, 2009.

[52] **M. Alkan, Ö. Demirbas and M. Dogan**, 'Adsorption Kinetics and Thermodynamics of an anionic dye sepiolite', *Micropor. Mesopor. Materials*, Vol. 101, N°3, pp. 388-396, 2007.

CHAPITRE V :

ADSORPTION SUR LA ZEOLITHE ZSM-5 :

MESURE DE LA CONDUCTIVITE

ELECTRIQUE DES METAUX

CHAPITRE V : Adsorption des métaux : Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cd^{2+} sur la zéolithe ZSM-5 ; Mesure de la conductivité électrique.

Introduction.....	144
V. Conductivité.....	145
V.1. Conductivité molaire ionique.....	145
V.2. Conductivité thermique.....	146
V.3. Principe et fonctionnement d'un conductimètre.....	148
V.4. Mesure de la conductivité électrique des métaux par adsorption sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée.....	149
V.4.1. Effet des cations métallique sur l'adsorption.....	150
V.4.1.1. Effet des cations métallique Avec les sulfates (SO_4^-).....	150
V.4.1.1.1. Préparation des solutions de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150
V.4.1.1.2. Préparation des solutions de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	150
V.4.1.1.3. Préparation des solutions de PbSO_4	151
V.4.1.1.4. Préparation des solutions de CuSO_4	151
V.4.1.1.5. Préparation des solutions de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	151
V.4.2. Résultats expérimentaux et discussion.....	151
V.4.3. Effet des cations métallique sur l'adsorption avec les nitrates (NO_3^-).....	153
V.4.3.1. Préparation des solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	153
V.4.3.1.1. Préparation des solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	153
V.4.3.1.2. Préparation des solutions de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	153

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

2016

V.4.3.1.3.Préparation des solutions de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	154
V.4.3.1.4.Préparation des solutions de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	154
V.4.3.1.5.Préparation des solutions de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	154
V.4.3.2.Résultats et discussions.....	155
V.5.Effet du cation métallique sur l'adsorption avec les cuivres.....	156
V.5.1.Effet de l'anion : Cl^- et SO_4^{2-} à $5.16 > \text{pH} > 5.24$	156
V.5.1.1.Préparation des solutions de CuCl_2	156
V.5.1.2.Préparation des solutions de CuSO_4	157
V.5.2.Résultats et discussions.....	157
V.6.Adsorption du plomb.....	158
V.6.1.Effet des anions (NO_3^-), Cl^- , SO_4^{2-} à $\text{pH} : 5.35 > \text{pH} > 6.51$	158
V.6.1.1.Préparation des solutions de ; PbCl_2	159
V.6.1.2.Préparation des solutions de ; PbSO_4	159
V.6.1.3.Préparation des solutions de ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	160
V.6.2.Résultats et discussions.....	161
V.7.Adsorption des cations : Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée, avec Cl^- , comme anion.....	161
V.7.1.Préparation des solutions $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2	161
V.7.1.1.Préparation des solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	161
V.7.1.2.Préparation des solutions de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	161
V.7.1.3.Préparation des solutions de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	162
V.7.1.4.Préparation des solutions de PbCl_2	162
V.7.1.5.Préparation des solutions de CuCl_2	162
V.7.2.Resultats et discussions.....	163
V.8.Adsorption du nickel.....	165

SOMMAIRE DU CHAPITRE V

2016

V.8.1.Effet de la nature des anions ; NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-}	165
V.8.1.1. Préparation des solutions de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	165
V.8.1.2. Préparation des solutions de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	165
V.8.1.3. Préparation des solutions de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	166
V.8.2.Résultats et discussions.....	166
V.9.Adsorption de Fe^{2+} et de Fe^{3+} , sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée.....	167
V.9.1.Effet de L'anion NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}	167
V.9.1.1.Préparation des solutions de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	167
V.9.1.2.Préparation des solutions de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	168
V.9.1.3. Préparation des solutions de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	168
V.9.1.4. Préparation des solutions de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	168
V.9.2.Résultats et discussions.....	169
V.10.Adsorption du Zn.....	170
V.10.1.Effet de l'anion, NO_3^- , SO_4^{2-} à $6.22 > \text{pH} > 6.51$	170
V.10.1.1.Préparation des solutions de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	170
V.10.1.2.Préparation des solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	170
V.10.2.Résultats et discussions.....	170
Conclusion.....	172
Références.....	173

Introduction

Le terme micropolluant désigne un ensemble de substances qui, en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur bioaccumulation sont de nature à engendrer des nuisances même lorsqu'elles sont rejetées en très faibles quantités [1]. Le classement par ordre décroissant de toxicité spécifique, est comme suit: $Pb > Cu > Co > Zn > Cd$.

L'avantage d'utiliser des adsorbants minéraux (argile et zéolithe), est qu'ils ont des interactions entre les groupes fonctionnels et les cations [2].

Les techniques conventionnelles pour l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses sont : la précipitation, l'échange ionique, le traitement électrochimique et l'adsorption [3]. Les principaux adsorbants cités dans la littérature [4], sont la zéolithe, l'argile, la biomasse.

Ces dernières années, beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'adsorption de métaux lourds des eaux polluées sur des matériaux tels que les zéolithes [5,6] et les argiles [7,8].

Comme technique utilisée pour indiquer la présence des ions dans la solution, nous pouvons citer la conductivité, qui s'explique par la mobilité des ions présents dans la solution. Elle est employée pour détecter et déterminer les espèces ioniques en solution.

Cette technique joue un rôle important dans les analyses environnementales.

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir permet de vérifier si ces deux modèles sont applicables ou pas.

Abdelouahab et al. [9], dans l'étude de l'adsorption du cadmium sur la bentonite, confirment que l'adsorption du cadmium sur différentes bentonites peut être décrite par les lois de Langmuir et de Freundlich. Quant à Cousin[10], il signale que le loi de Freundlich est bien suivie lors des essais d'adsorption du cadmium sur les différentes doses de bentonite.

V. Conductivité

V.1. Conductivité molaire ionique :

Les résultats des mesures de la conductivité sont toujours présentés en termes de conductivité équivalente à 20 ou 25°C. La conductivité doit être mesurée dans le terrain. La conductivité est généralement mesurée en micro-Siemens par cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Le tableau V.1 nous renseigne sur les valeurs de la conductivité d'une eau destinée à la consommation humaine.

Tableau V. 1 : Guide de la conductivité d'une eau destinée à la consommation humaine.

Conductivité à 20°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Qualité de l'eau
50 à 400	Qualité excellente
400 à 750	Bonnes qualités
750 à 1500	Qualité médiocre mais eau utilisable
>1500	Minéralisation excessive

Les valeurs pour la conductivité molaire ionique limite de quelques ions dans l'eau à 25°C sont rassemblées dans le tableau V. 2.

Tableau V.2: Conductivité molaire ionique a 25°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$) [11].

cations				anions						
M+		M ²⁺		X ⁻		X ²⁻	X ³⁻		M ⁴⁺	
H+	349,8	Ca ²⁺	119,0	OH ⁻	198,3	CO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	240,0	N(CH ₃) ₄ ⁺	44,9
Na+	50,1	Mg ²⁺	106,2	F ⁻	55,4	SO ₄ ²⁻				
K+	73,5	Cu ²⁺	107,2	Cl ⁻	76,0					
Li+	38,7	Zn ²⁺	105,6	Br ⁻	78,1					
NH ₄ ⁺	73,5			CH ₃ COO ⁻	40,9					
Ag+	61,9			NO ₃ ⁻	71,5					

V.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique des liquides décroît quand la température croît. Elle est peu sensible à la pression. La conductivité d'un liquide est influencée par deux facteurs principaux, la température et la pression.

V.2.a. La température :

A l'exception de l'eau, de quelques solutions aqueuses, de quelques molécules à plusieurs fonctions amine ou hydroxyde, les conductivités thermiques de la plupart des liquides décroissent avec la température.

V.2.b. La pression :

Aux faibles pressions (jusqu'à 5 MPa), l'effet de la pression sur la conductivité des liquides est négligeable sauf près du point critique. La conductivité thermique des liquides croît quand la pression augmente. Le volume massique du liquide utilisé a également une influence sur la conductivité thermique d'un liquide [11].

Une solution contenant des ions très mobiles va bien conduire le courant. Les deux autres facteurs qui déterminent le caractère conducteur de la solution sont :

- La charge de l'ion considéré : un ion multichargé conduit mieux le courant qu'un ion mono chargé.
- La concentration en ion : plus la solution n'est concentrée, mieux elle conduit le courant.

Cette dépendance de la capacité de la solution à conduire le courant électrique vis-à-vis des des ions est le fondement des suivis conductimétriques de la réaction. Pour cela, une relation quantitative est utilisée et fait intervenir la conductivité de la solution, les concentrations des ions C_i et des coefficients appelés conductivités molaires ioniques λ_i .

La conductivité, (notée σ ou parfois γ), de la solution, est l'inverse de la résistivité.

La mesure de la résistance électrique d'une solution est possible via la loi d'Ohm [12], connaissant les caractéristiques de l'appareil de mesure, on peut déduire la conductivité.

La conductivité de la solution est la somme des contributions de chaque ion i , donnée par le produit conductivité molaire ionique et la concentration $\lambda_i \times C_i$.

Ce qui nous conduit à la relation (1) :

$$\sigma = \sum_{ions\ i} \lambda_i C_i \quad (1)$$

La conductivité σ s'exprime en Siemens par mètre $S.m^{-1}$ (symbole S, $1\ S = 1\ \Omega^{-1}$). Les conductivités molaires ioniques λ_i sont exprimées en $S.m^2.mol^{-1}$, les concentrations C_i en $mol.m^{-3}$ (et non $mol.L^{-1}$). En cas d'utilisation des conductivités molaires ioniques équivalentes, on multiplie celles-ci par la charge de chaque ion.

Généralement on introduit les conductivités molaires ioniques limites

$$\sigma = \sum_{ions\ i} \lambda_i^0 C_i \quad (2)$$

La loi (2) permet d'en déduire le profil attendu pour la valeur de la conductivité, qu'il est possible de comparer à la valeur mesurée.

V.3. Principe et fonctionnement d'un conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure.

Cette cellule est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S, distantes d'une longueur L.

Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [13] (Figure V.1).

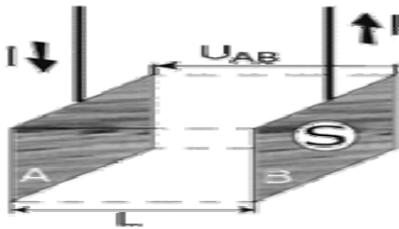


Figure V.1: Schéma d'une cellule électrolytique

L'application d'une différence de potentiel à ces électrodes, permet à un courant électrique continu de traverser la solution ionique, un champ électrique est ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par

conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [13] .

V.4. Mesure de la conductivité électrique des métaux par adsorption sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée.

Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Radiometer, Meter Lab, CDM 210.

Les expériences sont faites par la solubilisation de 3g/l de différents cations et anions dans l'eau distillée. Le pH est réglé par l'ajout de HCl ou de NaOH à $(25 \pm 0,1^\circ)$. La mesure de la conductance de chaque solution est prise après chaque ajout de volume. Les solutions des échantillons sont filtrées en utilisant un filtre de 0.45 M, on mesure ensuite, le potentiel correspondant à la teneur du métal résiduel. La figure V.2, illustre la quantité adsorbée des métaux sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée en fonction du temps.

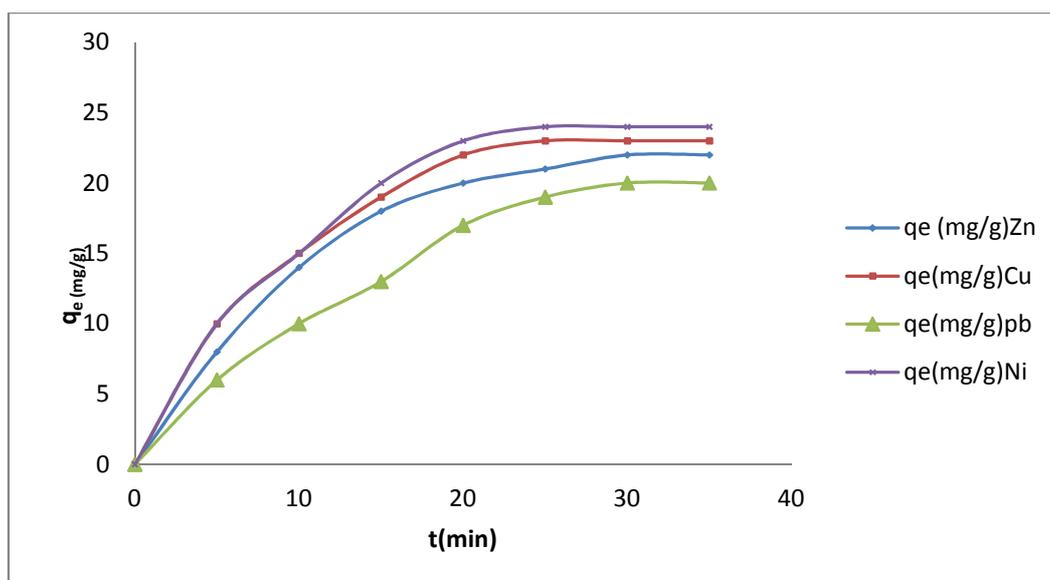


Figure V.2 : Quantité adsorbée des métaux sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée en fonction du temps.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que l'affinité des métaux, Zn, Cu, Cd et Ni, à s'adsorber sur la zéolithe synthétisée suit l'ordre suivant : le nickel , s'adsorbe mieux que le cuivre, ..

$\text{Ni}^{2+} (0.78) > \text{Cu} (0.80 \text{ A}^\circ) > \text{Zn} (0.83 \text{ A}^\circ) > \text{Pb} (1.20 \text{ A}^\circ)$

V.4.1. Effet des cations métallique sur l'adsorption :

V.4.1.1. Effet des cations métallique Avec les sulfates (SO_4^{2-}) comme anion ; 5.23 > pH > 6.46

Notre choix s'est porté sur les cations, Ni^{2+} ; Fe^{2+} ; Pb^{2+} ; Cu^{2+} ; Zn^{2+} , parce qu'ils sont des polluants potentiels de l'eau, du sol,

**Préparation des solutions de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PbSO_4 ,
 CuSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.**

Conditions opératoires

V.4.1.1.1. Préparation des solutions de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.02\text{g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.60

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 5.70

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1287 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.46

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 8.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

V.4.1.1.2. Préparation des solutions de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.026\text{g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.72

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 4

Conductivité de l'eau désionisée + FeSO_4 = 1310 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.20

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=11 $\mu\text{s}/\text{cm}$

V.4.1.1.3 Préparation des solutions de PbSO_4

$m_z=0.014\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.32

Conductivité de l'eau désionisée =1.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{PbSO}_4=2$

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{PbSO}_4=35300$ $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=5.35

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=6.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$

V.4.1.1.4.Préparation des solutions de CuSO_4

$m_z=0.013\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =6.42

Conductivité de l'eau désionisée =75.4 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau distillée+ $\text{CuSO}_4=5.23$

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{CuSO}_4=1329$ $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.34

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=78.5 $\mu\text{s}/\text{cm}$

V.4.1.1.5. Préparation des solutions de $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$

$m_z=0.023\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.38

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}=5.65$

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}=1342$ $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.22

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=6.8 $\mu\text{s}/\text{cm}$

Les résultats expérimentaux, sont mentionnés dans le tableauV.3.

Tableau V.3: Conductivités électriques des cations Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; en fonction de volume.

V(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	8,2	118	206	521	803	1039	1102	1140	1165	1183	1190
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	11	120	218	514	1005	1027	1102	1148	1178	1200	1220
PbSO_4 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	6,5	2050	4021	15360	26000	28800	30000	31000	31800	32000	32200
CuSO_4 ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	78,7	177,1	126,2	600	850	1066	1150	1190	1210	1220	1228
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	6,22	102,2	200	600	800	1050	1118	1158	1185	1200	1220

La figure V.3 : donne le dosage de la conductivité électrique des cations Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; adsorbés par la zéolithe à des pH, $5.23 > \text{pH} > 6.46$

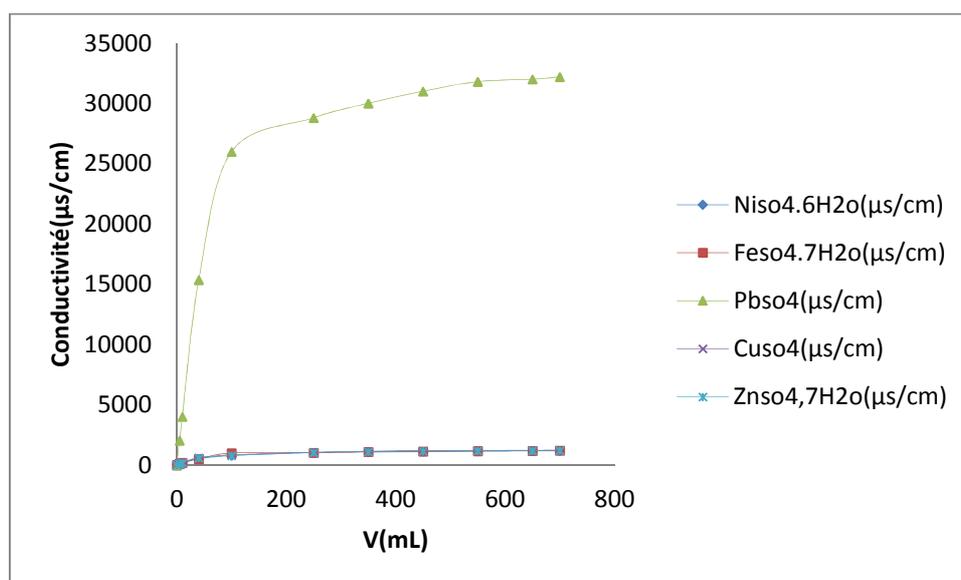


Figure V.3: Dosage de la conductivité électrique des cations : Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ; adsorbés par la zéolithe à des pH, $5.23 > \text{pH} > 6.46$

V.4.2. Résultats expérimentaux et discussion:

Dans ce cas ; nous observons, une conductivité aux environs de zéro qui traduit une existence presque nulle d'ions, donc la quantité de cations (Zn, Cu, Ni et Fe), 5mg/20ml.

V.4.3. Effet des cations métallique sur l'adsorption avec les nitrates (NO_3^-) comme anion ; $5.23 > \text{pH} > 6.46$

V.4.3.1. Préparation des solutions de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Conditions opératoires

V.4.3.1.1 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.02\text{g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.14

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 5.24

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 2960 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.51

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 10.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$

V.4.3.1.2 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.029\text{g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.12

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 7.20

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1853 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 5.25

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 7.2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

V.4.3.1.3.Pb(NO₃)₂

$m_z=0.0299\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.12

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + Pb(NO₃)₂=4.99

Conductivité de l'eau désionisée + Pb(NO₃)₂=2050 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.51

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=7.3 $\mu\text{s/cm}$

V.4.3.1.4.Fe(NO₃)₃9H₂O

$m_z=0.029\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =6.12

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + Fe(NO₃)₃9H₂O =2.32

Conductivité de l'eau désionisée + Fe(NO₃)₃9H₂O =3900 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.12

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=6 $\mu\text{s/cm}$

V.4.3.1.5.Cd (NO₃).4H₂O

$m_z=0.029\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.12

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + Cd(NO₃).4H₂O =5.72

Conductivité de l'eau désionisée + Cd(NO₃).4H₂O =1869 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.12

Conductivité de l'eau distillée+zéolithe=10.6 $\mu\text{s/cm}$

V.4.3.2. Résultats et discussion:

Le tableau V.4, récapitule les valeurs des conductivités électriques de : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} , en fonction de volume.

Tableau V.4: Conductivités électriques de : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} , en fonction de volume.

v(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($\mu s/cm$)	10,9	92,7	181,9	350	767	1160	1470	1687	1816	1911	1961
$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($\mu s/cm$)	7,2	114,6	208	595	1000	1389	1517	1584	1628	1678	1728
$Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ ($\mu s/cm$)	7,3	154,1	278	732	1179	1583	1706	1774	1821	1854	1899
$Pb(NO_3)_2$ ($\mu s/cm$)	6	283	522	1442	2300	3080	3290	3410	3490	3560	3580
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($\mu s/cm$)	10,6	133,8	224	627	1034	1422	1530	1595	1647	1682	1710

La figure V.4, donne le dosage de la conductivité électrique de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} adsorbés par la zéolithe à pH ;

5.23 > pH > 6.46

Les résultats de la conductivité électrique de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} adsorbés par la zéolithe sont indiqués sur la figure V.4 .

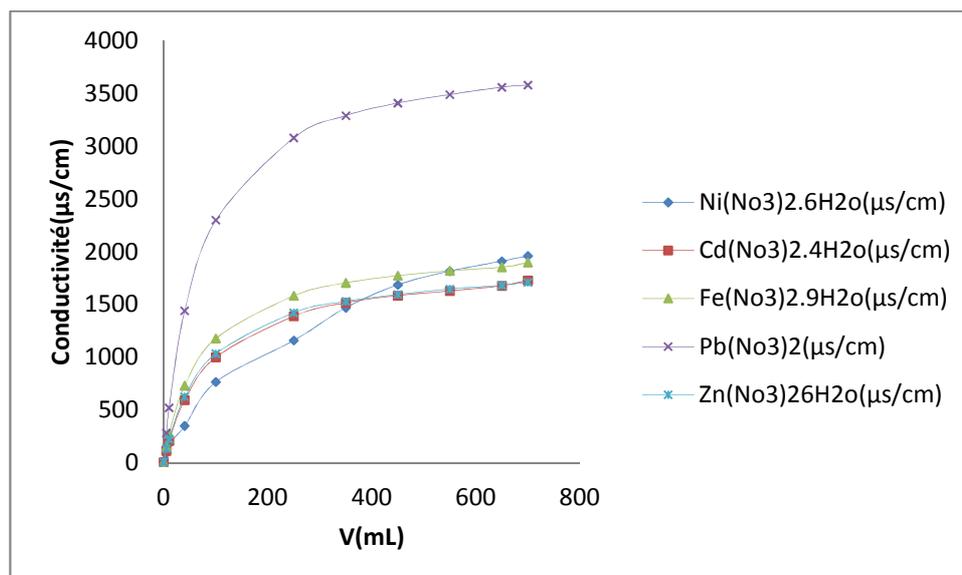
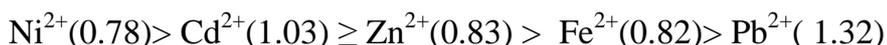


Figure V.4: Dosage de la conductivité électrique de Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} et Cd^{2+} adsorbés par la zéolithe. A des pH ; 5.23 > pH > 6.46

Résultats et discussions : Plus la conductance est faible, plus le cation est adsorbé : Sur la figure V.4, nous observons, un accroissement brusque de la conductivité au début du processus, un ralentissement ensuite puis l'équilibre. L'examen des cinétiques d'élimination des métaux, nous permet de déduire la conclusion suivante (les rayons ioniques sont donnés entre parenthèses) :



Le Pb^{2+} est mal adsorbé, les autres éléments Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{2+} , ont presque la même affinité d'adsorption.

Le temps d'équilibre est atteint au bout de 20-30 minutes. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de ces métaux à s'adsorber et donc au minimum de teneurs en métal résiduel.

V.5. Effet du cation métallique sur l'adsorption avec les cuivres.

V.5.1. Effet de l'anion : Cl^- et SO_4^{2-} 5.16 > pH > 5.24

Préparation des solutions

V.5.1.1. Préparation des solutions de CuCl_2 :

Conditions opératoires

$m_z = 0.013 \text{ g}$

pH de l'eau désionisée = 6.43

Conductivité de l'eau désionisée = 75.4 $\mu\text{S/cm}$

pH de l'eau désionisée + CuCl_2 = 5.16

Conductivité de l'eau désionisée + CuCl_2 = 1579 $\mu\text{S/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.34

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 78.5 $\mu\text{S/cm}$

V.5.1.2. Préparation des solutions de CuSO₄**Conditions opératoires**

$m_z=0.013\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =6.42

Conductivité de l'eau désionisée =75.4 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau distillée+ CuSO₄=5.23

Conductivité de l'eau désionisée + CuSO₄=1329 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.34

Conductivité de l'eau distillé+zéolithe=78.5 $\mu\text{s/cm}$

V.5.2. Résultats et discussions

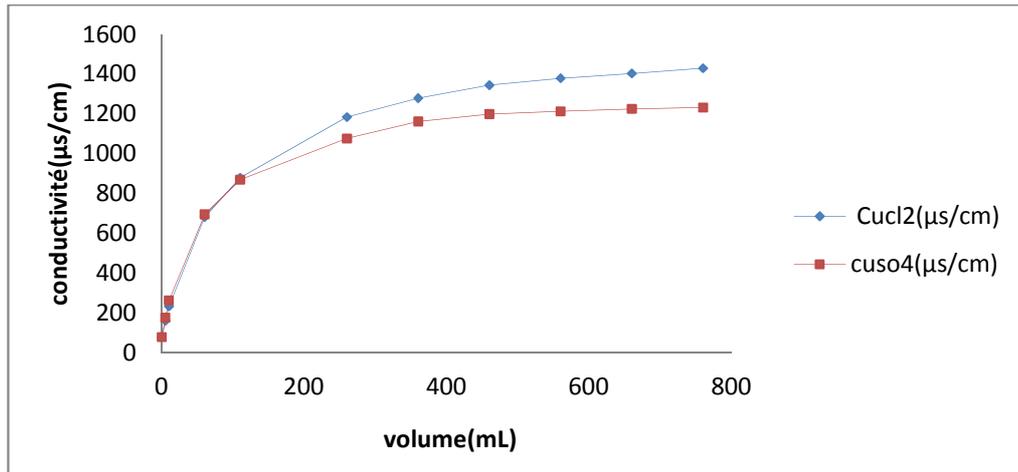
Nous remarquons dans l'évolution des cinétiques d'adsorption des cations sur la zéolithe, le non réversibilité des échanges des particules mises en jeu.

Les résultats de l'effet de l'anion sur les valeurs de la conductivité électrique de Cu²⁺ (des sels CuCl₂, CuSO₄) en fonction du volume sont rassemblés sur le tableau V.5, et la courbe représentative de la Conductivité en fonction du volume de sel du cation, est sur la figure V.5.

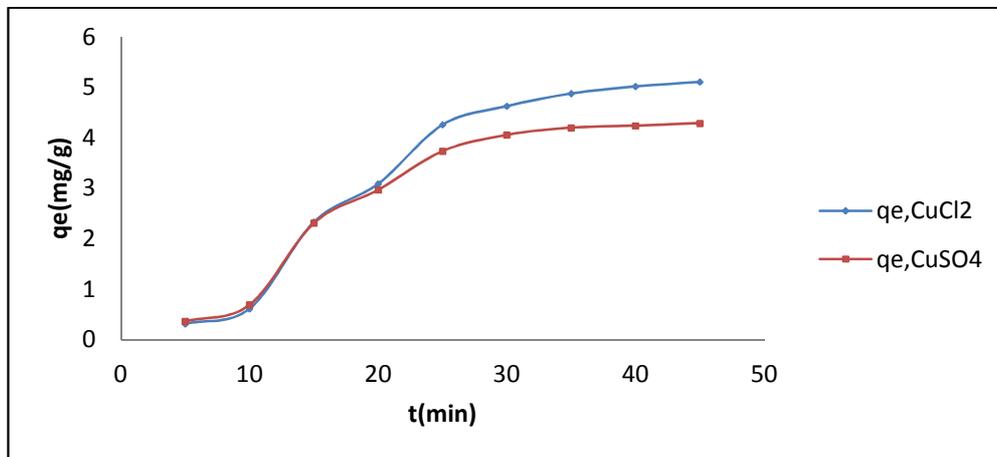
Tableau V.5: Conductivités électriques de Cu²⁺ (des sels CuCl₂, CuSO₄) en fonction de volume.

V(mL)	0	5	10	60	110	260	360	460	560	660	760
CuCl ₂ ($\mu\text{s/cm}$)	78,5	161,2	234	683	880	1185	1280	1345	1380	1404	1430
CuSO ₄ ($\mu\text{s/cm}$)	78,7	177,1	263	696	870	1077	1163	1200	1214	1226	1233

2016



(a)



(b)

Figure V.5: (a) Dosage de la conductivité électrique du Cu^{2+} (des sels CuCl_2 , CuSO_4) adsorbés par la zéolithe à $\text{pH} = 6.34$, et (b) Quantité de Cu^{2+} , adsorbée sur la zéolithe

Discussion d'après les résultats de la figure V.5:

Élimination de Cu^{2+} :

(a) : Au début du processus, l'élimination de Cu^{2+} , est la même pour les deux sels (CuCl_2 et CuSO_4), jusqu'à un volume versé d'environ 150ml. Au delà de cette valeur, le Cu^{2+} , provenant du sulfate est plus facilement fixé que celui du chlorure.

Le cuivre (sulfate) se fixe mieux sur la zéolithe que celui qui provient du chlorure. Ce résultat a été observé à partir de la disparition de la couleur bleu du sulfate.

(b) : la figure **V.5(b)** montre que la quantité adsorbée de Cu^{2+} provenant des deux sels CuCl_2 et CuSO_4 est la même de $t=0$ à $t= 20$ min. Par contre, de $t=20$ à $t=50$ min le Cu^{2+} (CuCl_2) est mieux adsorbé que Cu^{2+} (CuSO_4).

V.6.Adsorption du plomb

V.6.1.Effet des anions (NO_3^-), Cl^- , SO_4^{2-} à $\text{pH} : 5.35 > \text{pH} > 6.51$

Préparation des solutions de ; PbCl_2 , PbSO_4 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

V.6.1.1.Préparation des solutions de ; PbCl_2

Conditions opératoires

$m_z=0.014\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.90

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{PbCl}_2=4.93$

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{PbCl}_2=1226 \mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=5.47

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=5.2 $\mu\text{s/cm}$

V.6.1.2. Préparation des solutions de ; PbSO_4

Conditions opératoires

$m_z=0.014\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.32

Conductivité de l'eau désionisée =1.9 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{PbSO}_4=2$

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{PbSO}_4=35300 \mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=5.35

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=6.5 $\mu\text{s/cm}$

V.6.1.3. Préparation des solutions de ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Conditions opératoires

$m_z=0.0299\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.12

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2=4.99$

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2=2050 \mu\text{s}/\text{cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.51

Conductivité de l'eau distillée+zéolithe=7.3 $\mu\text{s}/\text{cm}$

Tableau V.6: Conductivités électriques de Pb^{2+} (des sels PbCl_2 , PbSO_4 et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en fonction de volume.

V(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\mu\text{s}/\text{cm})$	7,3	154,1	278	732	1179	1583	1651	1774	1821	1854	1870
$\text{PbSO}_4(\mu\text{s}/\text{cm})$	6,5	2050	4021	15360	20400	26000	28800	30000	31000	31800	32000
$\text{PbCl}_2(\mu\text{s}/\text{cm})$	5,2	93,8	175,2	280	600	920	1012	1040	1070	1080	1095

La Figure.V.6, donne le dosage de la conductivité électrique de Pb^{2+} , (des sels PbCl_2 , PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) adsorbés par la zéolithe synthétisée.

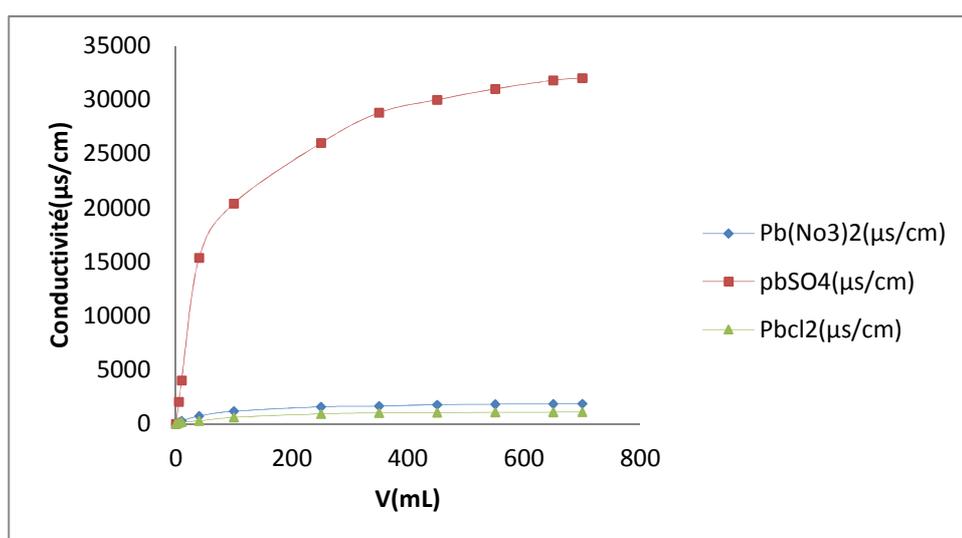
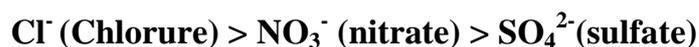


Figure V.6: Dosage de la conductivité électrique de Pb^{2+} (des sels PbCl_2 , PbSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ adsorbés par la zéolithe à $5.35 > \text{pH} > 6.51$.

V.6.2. Résultats et discussions

Nous avons déterminé par dosage conductimétrique des cations : Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , adsorbés par la zéolithe.

Ces résultats, nous montrent que le chlorure s'adsorbe mieux que le nitrate et que le sulfate .



V.7. Adsorption des cations : Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée, avec Cl^- , comme anion.

V.7. 1. Préparation des solutions $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2

V.7.1.1. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.025 \text{ g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.70

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 5.62

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1853 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.20

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 8.5 $\mu\text{s/cm}$

V.7.1.2. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.023 \text{ g}$,

pH de l'eau désionisée = 6.12

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 2.29

Conductivité de l'eau distillée $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = 4590 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.29

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 7 $\mu\text{s/cm}$

V.7.1.3. FeCl₃.6H₂O

$m_z=0.029\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.72

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + FeCl₃.6H₂O =2.33

Conductivité de l'eau désionisée + FeCl₃.6H₂O =3860 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.30

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=10 $\mu\text{s/cm}$

V.7.1.4.PbCl₂

$m_z=0.014\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.90

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + PbCl₂=4.93

Conductivité de l'eau désionisée + PbCl₂=1226 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=5.47

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=5.2 $\mu\text{s/cm}$

V.7.1.5.CuCl₂

$m_z=0.013\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =6.43

Conductivité de l'eau désionisée =75.4 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +CuCl₂=5.16

Conductivité de l'eau désionisée +CuCl₂=1579 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.34

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=78.5 $\mu\text{s/cm}$

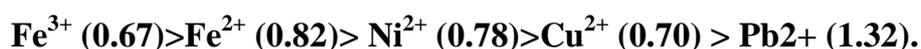
V.7.2.Résultats et discussions

Les résultats des mesures des conductivités électriques de Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2 en fonction de volume sont rassemblées dans le tableau V.7:

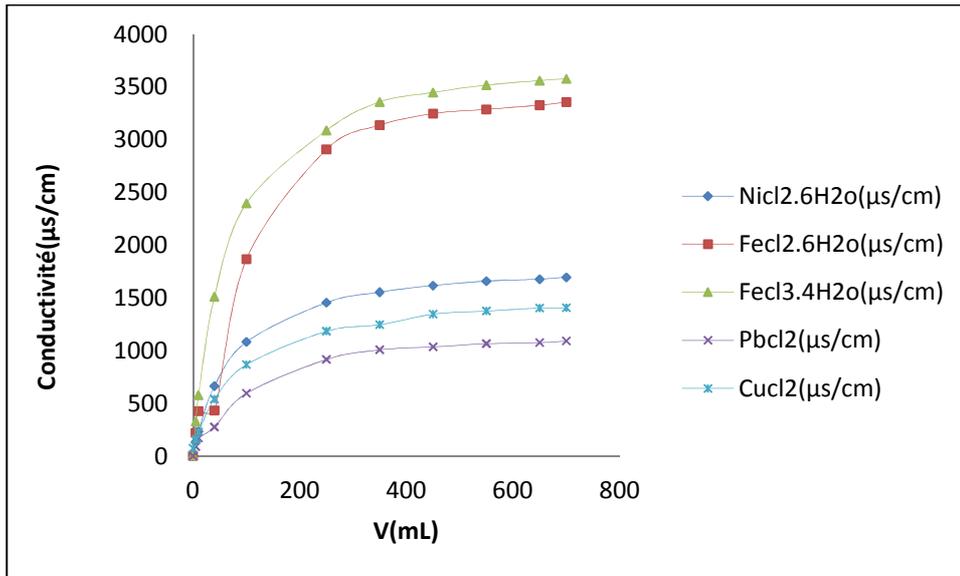
Tableau V.7: Conductivités électriques de Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2 en fonction de volume.

V(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\mu\text{s}/\text{cm})$	8,5	138,1	238	667	1086	1458	1557	1620	1661	1680	1698
$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\mu\text{s}/\text{cm})$	7	225	430	437	1870	2910	3140	3250	3290	3330	3360
$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\mu\text{s}/\text{cm})$	10	333	581	1514	2400	3090	3360	3450	3520	3562	3580
$\text{PbCl}_2(\mu\text{s}/\text{cm})$	5,2	93,8	175,2	280	600	920	1012	1040	1070	1080	1095
$\text{CuCl}_2(\mu\text{s}/\text{cm})$	78,5	161,2	234	544	872	1188	1250	1350	1380	1408	1410

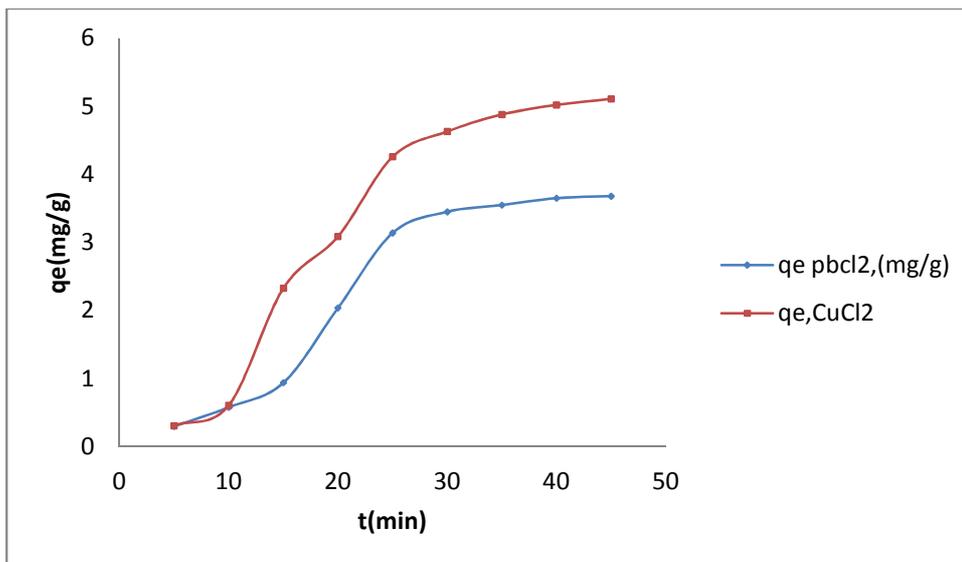
La variation de l'efficacité d'élimination des ions Fe^{3+} : Le Fe^{3+} est plus adsorbé sur la zéolithe que les autres cations. On peut faire le classement par affinité:



La figure V.7, rassemble les résultats du dosage de la conductivité électrique de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2 adsorbés par la zéolithe.



(a)



(b)

Figure V.7 : (a) Dosage de la conductivité électrique de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PbCl_2 , CuCl_2 adsorbés par la zéolithe et (b) représentation des quantités de Cu^{2+} (CuCl_2) et Pb^{2+} (PbCl_2)

La figure V.7 : (a) L'augmentation significative de l'adsorption est observée quand la concentration du sel augmente.

- ✓ Les chlorures de fer (ferreux et ferrique) sont mal adsorbés.
- ✓ Le mieux adsorbé parmi les chlorures c'est le Pb^{2+} .

Et la **figure V.7 , (b)** : montre que la quantité de Cu^{2+} (CuCl_2) à partir de $t = 10\text{min}$ est bien supérieure à celle de Pb^{2+} (PbCl_2). Nous expliquons cela par le fait que la valeur du rayon hydraté de l'ion Cu^{2+} est inférieure à celle de Pb^{2+} , et que c'est Cu^{2+} qui sera le mieux adsorbé.

V.8. Adsorption du nickel

V.8.1. Effet de la nature des anions ; NO_3^- , Cl^- et SO_4^{2-}

Préparation des solutions de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Conditions opératoires

V.8.1.1. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.029\text{g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.12

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 7.20

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1853 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 5.25

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 7.2 $\mu\text{s/cm}$

V.8.1.2. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.025\text{g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.70

Conductivité de l'eau désionisée = 2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 5.62

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1853 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.20

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 8.5 $\mu\text{s/cm}$

V.8.1.3.NiSO₄.6H₂O

$m_z=0.02g$,

pH de l'eau désionisée =5.60

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu s/cm$

pH de l'eau désionisée + NiSO₄.6H₂O =5.70

Conductivité de l'eau désionisée + NiSO₄.6H₂O =1287 $\mu s/cm$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.46

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=8.2 $\mu s/cm$

V.8.2.Résultats et discussions

Le tableau V.8, rassemble les conductivités électriques du nickel ; Ni(NO₃)₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O et NiSO₄.6H₂O en fonction de volume.

Tableau.V.8 : les conductivités électriques du nickel ;

Ni (NO₃)₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O et NiSO₄.6H₂O en fonction de volume.

V(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O($\mu s/cm$)	7,2	114,6	208	595	1000	1389	1517	1584	1628	1678	1689
NiSO ₄ .6H ₂ O($\mu s/cm$)	8,2	118	206	521	803	1039	1102	1140	1165	1183	1190
NiCl ₂ .6H ₂ O($\mu s/cm$)	8,5	138,1	238	667	1086	1458	1557	1620	1661	1680	1700

La conductivité électrique du nickel adsorbé sur la zéolithe est représentée par la figure V.8 à des pH ; **5.25 > pH > 6.46**

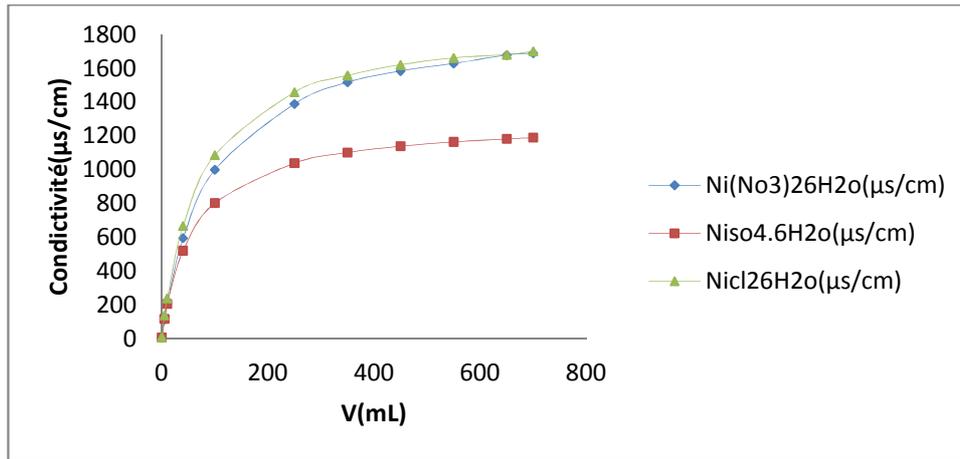


Figure V. 8 : Conductivité électrique de Ni²⁺ adsorbé par la zéolithe à des pH ; .5.25 > pH >6.46.

Dans ce cas le sulfate de nickel s'adsorbe mieux que le nitrate et le Chlorure.

V.9. Adsorption de Fe²⁺ et de Fe³⁺, sur la zéolithe ZSM-5 synthétisée

V.9.1. Effet de l'anion NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻.

Préparation des solutions de Fe(NO₃)₃·9H₂O, FeSO₄·7H₂O, FeCl₃·6H₂O, FeCl₂·4H₂O.

Conditions opératoires

V.9.1.1. Fe(NO₃)₃·9H₂O

m_z = 0.029g ,

pH de l'eau désionisée = 6.12

Conductivité de l'eau désionisée = 2 µs/cm

pH de l'eau désionisée + Fe(NO₃)₃·9H₂O = 2.32

Conductivité de l'eau désionisée + Fe(NO₃)₃·9H₂O = 3900 µs/cm

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.12

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = 6 µs/cm

V.9.1.2.FeSO₄.7H₂O

$m_z=0.026\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.72

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + FeSO₄=4

Conductivité de l'eau désionisée + FeSO₄=1310 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.20

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=11 $\mu\text{s/cm}$

V.9.1.3.FeCl₃.6H₂O

$m_z=0.029\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =5.72

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + FeCl₃.6H₂O =2.33

Conductivité de l'eau désionisée + FeCl₃.6H₂O =3860 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.30

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=10 $\mu\text{s/cm}$

V.9.1.4.FeCl₂.4H₂O

$m_z=0.023\text{g}$,

pH de l'eau désionisée =6.12

Conductivité de l'eau désionisée =2 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + FeCl₂.4H₂O =2.29

Conductivité de l'eau désionisée + FeCl₂.4H₂O =4590 $\mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée +zéolithe=6.29

Conductivité de l'eau désionisée +zéolithe=7 $\mu\text{s/cm}$

V.9.2.Résultats et discussions

Le tableau V. 9, rassemble les conductivités électriques de Fe²⁺ et de Fe³⁺ ; Fe(NO₃)₃.9H₂O, FeSO₄.7H₂O, FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O en fonction de volume

v(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O(μs/cm)	6	283	552	1442	2300	3080	3290	3410	3490	3560	3580
FeSO ₄ .7H ₂ O(μs/cm)	11	120	218	514	794	1027	1102	1148	1178	1200	1220
FeCl ₃ .6H ₂ O(μs/cm)	10	333	581	1514	2400	3090	3360	3450	3520	3562	3580
FeCl ₂ .4H ₂ O(μs/cm)	7	225	430	473	1870	2910	3140	3250	3290	3330	3360

Lorsque l'on examine les valeurs de la conductivité, affichées sur le tableau V.9, (cas de FeCl₃.6H₂O et de Fe(NO₃)₃.9H₂O), on peut dire que la conductivité augmente avec le temps et avec la quantité de métal en solution. Les cations trivalents adsorbent plus que les cations bivalents.

Les résultats du dosage de la conductivité électrique de Fe(NO₃)₃.9H₂O, FeSO₄.7H₂O, FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O adsorbés par la zéolithe sont rassemblés dans la figure V.9 :

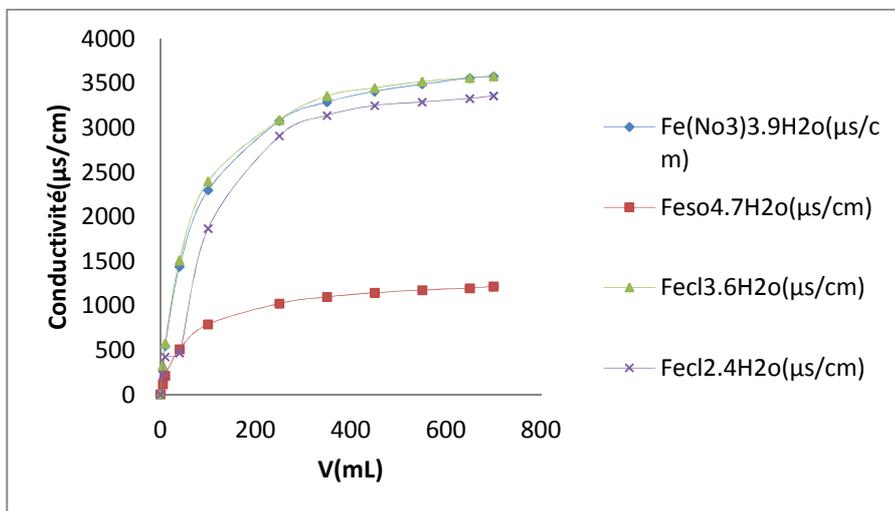


Figure V.9 : Dosage de la conductivité électrique de Fe(NO₃)₃.9H₂O, FeSO₄.7H₂O, FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O adsorbés par la zéolithe

Cette conductivité augmente brusquement au début à la période initiale, ralentit progressivement avec le temps jusqu'à l'équilibre.

Le Fe^{2+} , provenant du sulfate ferreux (FeSO_4), est mieux adsorbé que celui du sulfate ferrique, vient ensuite le Fe^{2+} (du $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

A pH faible, la dissolution ou la précipitation est le mécanisme qui prédomine, l'effet de l'hydrolyse croît avec le pH, au delà de $\text{pH} = 5$, l'hydrolyse est le mécanisme qui prédomine.

V.10. Adsorption du Zn

V.10.1. Effet de l'anion, NO_3^- , SO_4^{2-} à $6.22 > \text{pH} > 6.51$

Préparation des solutions : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

V.10.1.1. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.023 \text{ g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.38

Conductivité de l'eau désionisée = $2 \mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 5.65

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = $1342 \mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.22

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = $6.8 \mu\text{s/cm}$

V.10.1.2. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m_z = 0.02 \text{ g}$,

pH de l'eau désionisée = 5.14

Conductivité de l'eau désionisée = $2 \mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 5.24

Conductivité de l'eau désionisée + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = $2960 \mu\text{s/cm}$

pH de l'eau désionisée + zéolithe = 6.51

Conductivité de l'eau désionisée + zéolithe = $10.9 \mu\text{s/cm}$.

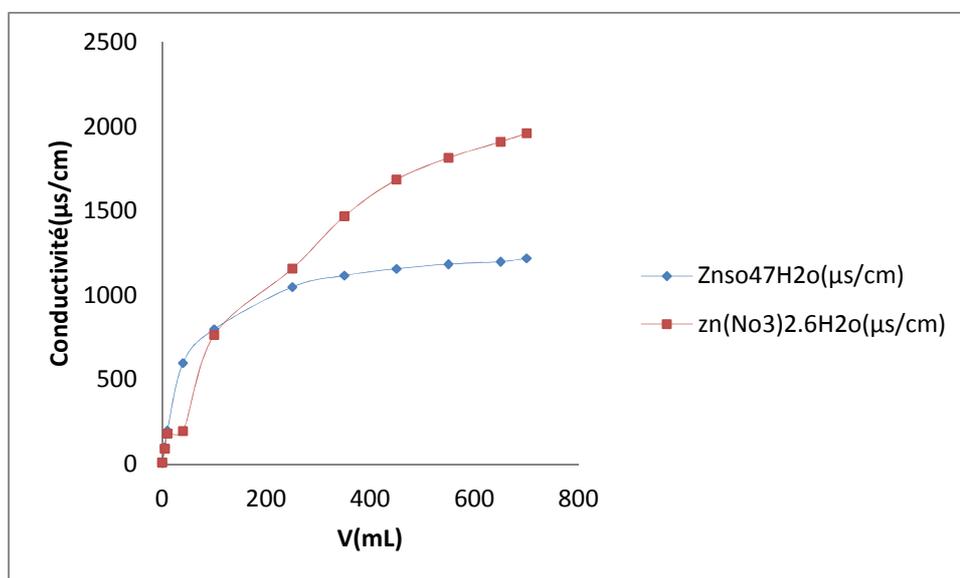
V.10.2. Résultats et discussions

Le tableau V. 10, rassemble les conductivités électriques de Zn^{2+} , (des sels $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en fonction de volume.

Tableau V.10: les conductivités électriques de métaux lourds $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en fonction de volume.

V(mL)	0	5	10	40	100	250	350	450	550	650	700
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\mu\text{s}/\text{cm})$	6,22	102,2	200	600	800	1050	1118	1158	1185	1200	1220
$\text{zn}(\text{No}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\mu\text{s}/\text{cm})$	10,9	92,7	181,9	196,7	767	1160	1470	1687	1816	1911	1961

Les résultats des dosage de la conductivité électrique de Zn^{2+} (des sels $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) adsorbés par la zéolithe, sont rassemblés dans la figure V.10.



FigureV.10 : dosage de la conductivité électrique de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ adsorbé par la zéolithe

Dans le du Zn^{2+} , les sulfates sont mieux adsorbés, mais avec le nitrate, on peut dire qu'il est probable que des hydroxydes, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ se soient formés, redissout et mener de nouveau la conductivité.

En conclusion :

Les ions H_3O^+ doués d'une grande mobilité assurent la conduction électrique. Plus le pH, augmente, la conductivité dû aux ions H_3O^+ est remplacée par celle des ions OH^- .

A une certaine valeur de pH, correspond la précipitation de l'hydroxyde métallique, la conductivité devient alors constante (figureV.2), comme exemple, le cas de Pb^{2+} (avec les nitrates), à **pH ; 5.23 > pH >6.46.**

On constate, une augmentation de la conductivité assez notable au début du processus . Ceci montre que le transport est favorisé,

Les sulfates sont mieux adsorbés sur la zéolithe ZSM-5 que les chlorures et les nitrates (FigureV.7), nous expliquons ce résultats en disant que les chlorures augmentent le pH , le pH du milieu devient basique , (formation d'hydroxydes).

Le caractère acide de Lewis de Al au sein de $\text{Al}(\text{OH})_3$, est exacerbé, en présence de Cl^- (cas des chlorures) , ceci contribue à l'élimination des cations qui sont collés à Cl^- .

On constate dans le cas du plomb, une croissance de la conductivité, dû probablement à l'apparition d'une nouvelle phase solide dû au phénomène d'adsorption (formation d'un précipité) ou d'échange ionique ayant eu lieu entre le matériau et le cation de la solution.

Références bibliographique

- [1] **F. Fu, Q. Wang et, J. col**, of *Envir. Manag.* 92, (2011), 407-418.
- [2] **M. Ahmad et J.col**, of *Indust. and Eng.Chem.*18, (2012), 198-204
- [3] **Z.Elouear et col., J.Hazard. Mater.**, 156,(2008), 412-420.
- [4] **G.Crini et col.**, *Bioresour. Techol.*97, (2006), 1061-1085.
- [5] **Apiratikul et col.**, *Chem. Eng.J* . 144,(2008), 245-258.
- [6] **S.K.Picher et col.**, *Sci. Total Environ.* 334,335, (2004), 161-166.
- [7] **S.K.Bhattacharyya et col.**, *Chem.Eng.J.*136,(2008), 1-13.
- [8] **P.X.Wu et col., J. Hazard, Mater.**, 169, (2009), 824-830.
- [9] **Abdelouahab et col.**, *Rev. Int. Sci. Eau*, 3, 2, (1987), 33 – 40.
- [10] **S.Cousin** « Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation – décantation», Thèse de Doctorat 3ème Cycle, (1980), Université Paris V, France
- [11] **B. LE Neindre**, Directeur de recherches au CNRS Laboratoire des interactions moléculaires et des hautes pressions Université Paris-Nord, Techniques de l'Ingenieur 2007.
- [12] **A.I.Popor, J.M.Lehn, in: G.A.Melson (Ed.)**, coordination chemistry of macrocyclic(, Plenumaez press, New fork, 1985.
- [13] **G. Milazzo, C. Furlani, H. Hilbert, M. Lederer, E. Levart**, Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes, Dunod, Paris., 1969.

Chapitre VI

**ADSORPTION DE Pb²⁺ PAR L'ARGILE
SODIQUE (NATURELLE) ET L'ARGILE
INTERCALEE PAR UNE
IMINOTHIAZOLINE**

Chapitre VI : Adsorption de Pb^{2+} par l'argile sodique (naturelle) et l'argile intercalée par une iminothiazoline.

Introduction.....	174
VI.1.L'intercalation du matériau argileux.....	174
VI.2.Protocole de l'intercalation de la molécule thiazolique dans l'argile traitée.....	175
VI.3. Diffraction des rayons X des matériaux intercalés.....	175
VI.4.Spectroscopie infrarouge IR.....	177
VI.5. Analyse thermogravimétrie (ATD et ATG).....	179
VI.6.Microscopie à balayage.....	180
VI.7.Adsorption de Pb^{2+} sur l'argile de Maghnia intercalée.....	182
VI.7.1. Adsorption liquide-solide.....	182
VI.7.2. Effet de PH.....	183
VI.7.3. Résultats et discussion	185
VI.7.4. Effet de la concentration de Pb^{2+}	187
conclusion	192
Référence.....	193

Introduction

Les Organo-argiles ont été de plus en plus employés comme adsorbants parce qu'ils sont meilleur marché que d'autres matériaux. Dans de nombreux cas, des doublures d'organo-argile ont été employées comme barrières dans les décharges pour empêcher la contamination des eaux souterraines et du sous-sol par des lixiviats contenant les métaux [1]. Le travail auquel nous nous sommes intéressés porte sur une comparaison de la capacité d'adsorption de l'argile de Maghnia sodée et intercalée par une molécule thiazolique.

VI.1.L'intercalation du matériau argileux

L'argile sodée utilisée dans ce travail est l'argile naturelle de Maghnia.

Le composé de type iminothiazoline est synthétisé au laboratoire de synthèse organique par l'équipe du Pr A.Djafri de l'Université d'Oran1. Notre choix s'est porté sur la 3-N-(2-OMe phényl)-2-N-(2-OMe phényl) imino, delta 4-thiazoline (iminoOMe/OMe) (figure VI.1), molécules possédant plusieurs hétéroatomes complexantes. La synthèse et les caractérisations sont données en Annexe.

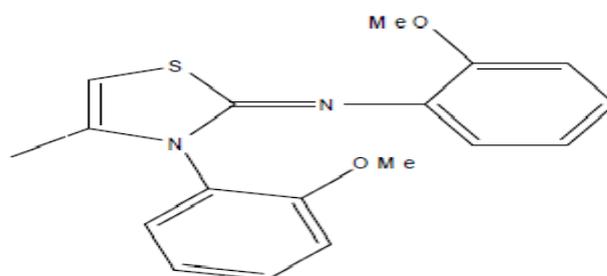


Figure.VI.1 : La molécule imino OMe/OMe à intercaler.

L'intérêt de ce composé repose sur sa structure particulière ou un groupe aryl lipophile est relié perpendiculairement par une liaison C-N à un imino hétérocycle avec un fort moment dipolaire.

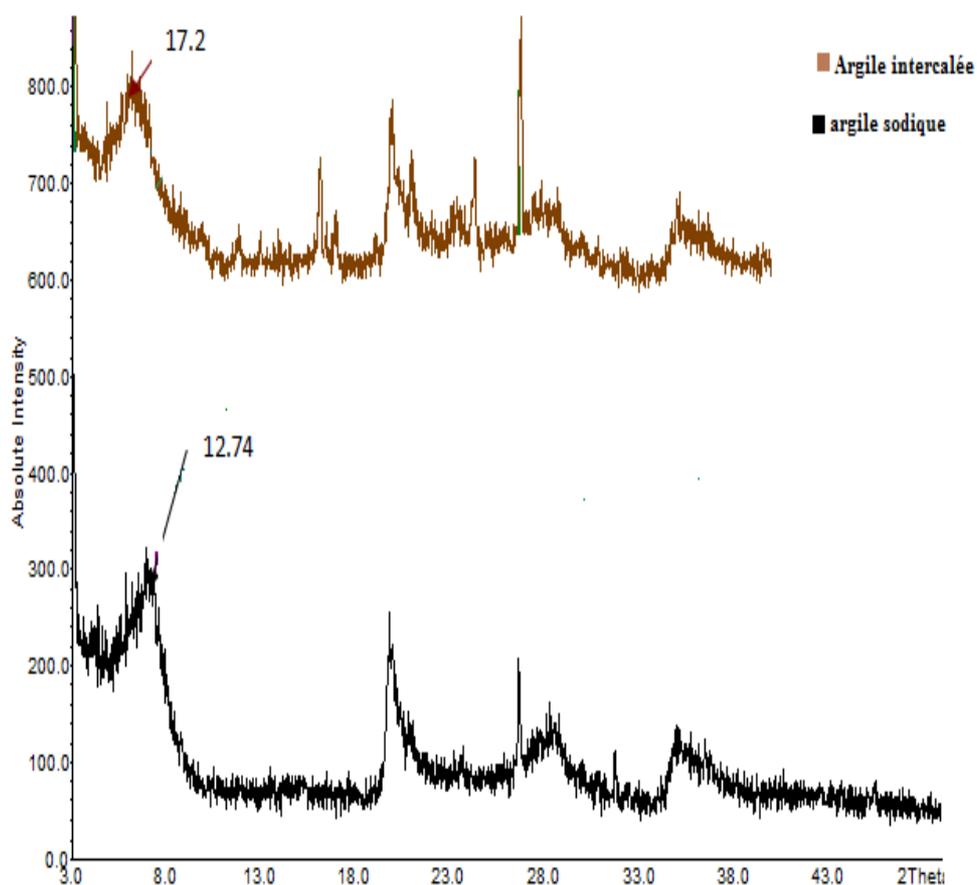
VI.2. Protocole de l'intercalation de la molécule thiazolique dans l'argile traitée

Dans un bécher contenant 25 ml d'eau distillée et 25ml d'éthanol, nous dispersons 0.55 mmole du composé thiazolique, en agitant pendant 1 heure. A cette suspension, nous ajoutons 0.8 gramme d'argile traitée, toujours sous agitation. La suspension est centrifugée et séparée. Le solide obtenu après un séchage à une température de 80°C pendant 24 heures est finement broyé et tamisé sur un tamis de 63 μ m de diamètre [2, 3].

L'argile intercalée est caractérisée par diffraction au rayon x(DRX), infrarouge(IR), analyse thermique différentielle, analyse thermogravimétrie (l'ATD et ATG) et microscopie à balayage (MEB).

VI.3. Diffraction des rayons X des matériaux intercalés

La figure VI.2, représente les diffractogrammes des matériaux intercalés par les imino OMe/OMe.

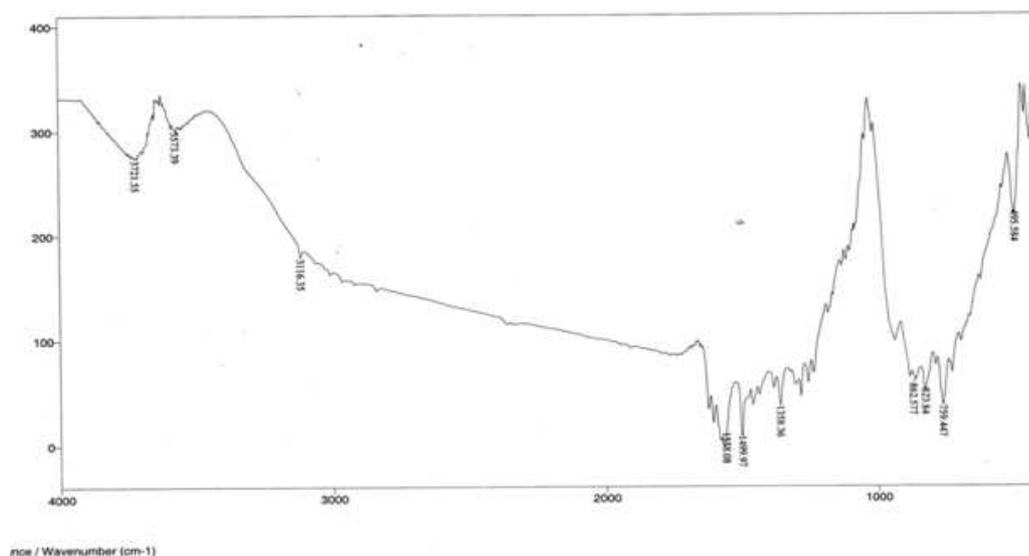


Figures VI.2 : Diffractogrammes des matériaux intercalés et non intercalée par les imino OMe/OMe.

Les diffractogrammes des matériaux non intercalé et après l'intercalation de l'iminothiazoline montrent une augmentation de la distance interfoliaire de 12.74 à 17.2 Å. L'argile présente une distance inter-réticulaire(d) de 14.93Å (à $2\Theta=6^\circ$)

VI.4.Spectroscopie infrarouge IR.

La figure VI.3, représente le spectre infrarouge de l'argile intercalée par iminoOMe/OMe.



FigureVI.3 : Spectre IR de l'argile intercalée par l'imino OMe/OMe

Le spectre infrarouge, montre l'apparition de nouvelles bandes d'absorption. La bande d'absorption observée à 3116.35cm^{-1} est attribuée aux vibrations des liaisons C-H et celle qui est à 1558.08cm^{-1} est assignée aux vibrations du groupe imino C=N. La bande d'absorption observée à 1358.36cm^{-1} est attribuée à la bande de déformation de liaisons CH₃. La bande d'absorption observée à 1282.18cm^{-1} est attribuée à la vibration de la fonction du groupe H₃C - O (éther) La bande d'absorption observée à 1237.71cm^{-1} , est attribuée à la vibration de fonction du groupe N-C₆H₅ Les bandes 935.262 , 862.57cm^{-1} , correspond aux vibrations dues à la di-substitution du noyau aromatique. Les bandes d'absorption à 823.84 , 795.447cm^{-1} correspondent aussi aux vibrations Noyau aromatique.

Discussion :

Dans la figure VI.3, une apparition de nouvelles bandes de vibration due à l'insertion des molécules imino OMe/Me dans l'argile est observée. La disparition totale des bandes de vibration à 3600-3200cm⁻¹ dues à l'absence des molécules d'eau. On remarque aussi que la bande de vibration Si-O est masquée par les bandes d'absorption de l'imino thiazolique vers 1110 cm⁻¹.

Le tableau VI.1, donne les bandes de vibration Infrarouge de l'argile traitée et intercalée par iminothiazolique.

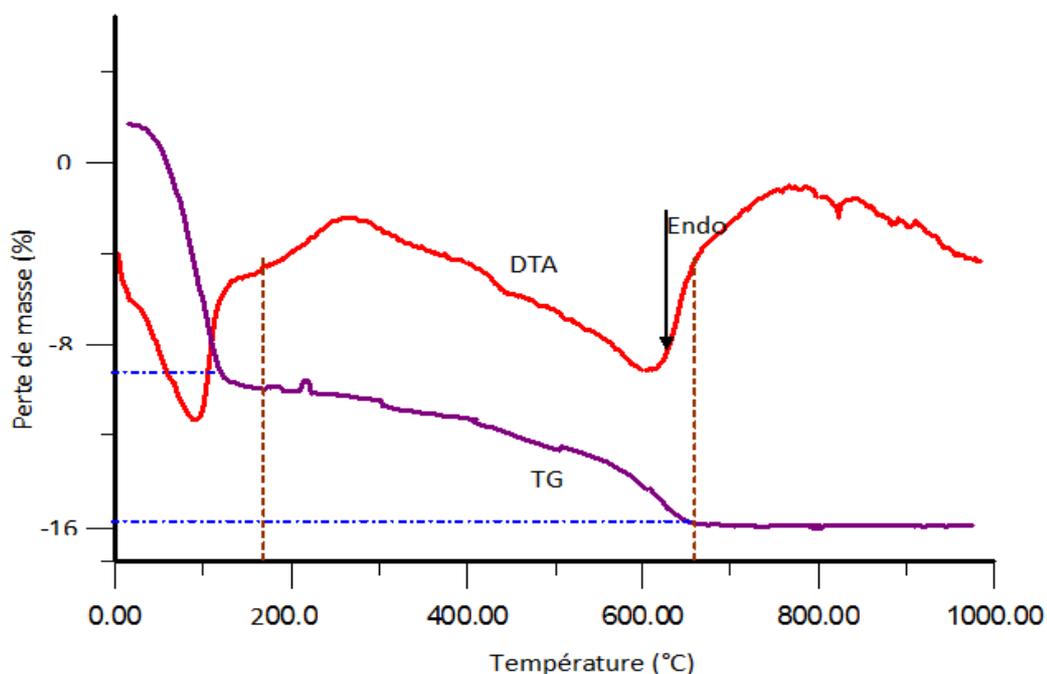
Tableau VI.1 : Valeurs des bandes de vibration Infrarouge de l'argile traitée et intercalée par iminothiazolique

imino tiazoline	2980			1620	1510	1470	1360	1240	1120	1060	810	720
Argile traitée	3610,73	3392,46		1628,9		1465,31	1110,09	913,26	794,8	695,75	620,68	515,78
argile intercalée	3721,55	3573,31	3116,35	1620,06	1599,41	1558,08	1499,97	1358,36	862,577	823,84	799,447	495,584

A travers ce tableau, nous confirmons les résultats donnés par les DRX, c'est-à-dire l'insertion de l'iminothiazoline dans l'argile. Les bandes de vibration de l'argile sodée et de l'iminothiazolique dans l'argile intercalée sont soit apparentes soit superposées. D'autre part la matière organique, contenant des hétéroatomes peut former des complexes avec des espèces en métal dans l'argile.

VI.5. Analyse thermogravimétrie (ATD et ATG)

La FigureVI.4, représente les courbes ATD/ATG de l'échantillon étudié iminoOMe/OMe.



FigureVI.4 : Courbes ATD/ATG de l'échantillon étudié iminoOMe/OMe.

La perte de masse des échantillons jusqu' à 250° C est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans la montmorillonite au sein des pores et entre 400-800 °C elle est due à la déshydroxylation des groupements OH⁻ situés à l'interface. Après l'intercalation, la montmorillonite hydrophile devient une argile hydrophobe. Par comparaison avec l'argile sodée, la perte de masse est aux environs de 200°C, cela peut vouloir dire aussi que l'insertion du composé thiazolique (physisorption) a eu lieu. Entre 200-600°C, une augmentation de 15% est remarquée. Cette fraction est attribuée aux

molécules organiques fortement liées aux feuillets de la montmorillonite (chimisorption)

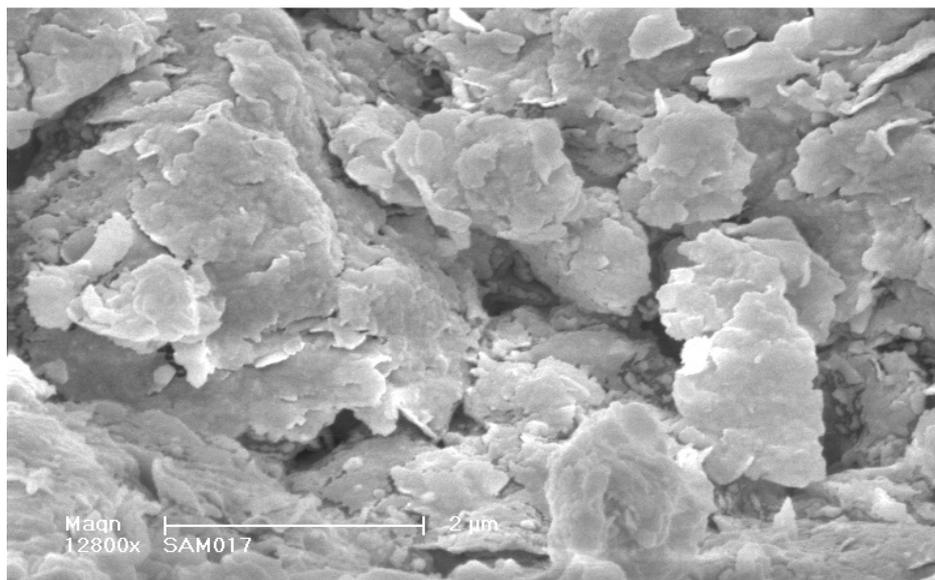
Pour L'ATD, le pic exothermique intense entre 200-600°C est attribué à la dégradation du composé thiazolique possédant des noyaux aromatiques et hétérocycliques qui sont stables thermiquement.

VI.6.Microscopie à balayage

Les photos MEB de la montmorillonite sodée et du matériau intercalé par le composé thiazolique sont comparés respectivement dans les figures (VI.5-a, et VI.5b). Le matériau intercalé montre plus d'aspect "spongieux" que le solide normal, les molécules organiques sont moins empilés dans les argiles intercalées.

Les photos MEB montrent des particules avec les frontières plus diffuses que dans l'argile naturelle, ceci est due au changement provoqué par l'intercalation.

Les paquets de feuillets sous forme de pétales sont plus espacés que ceux observés dans le cas d'argile sodée. Ce comportement est en bon accord avec les résultats de diffraction des rayons X. La molécule intercalée n'est pas plane, elle est composée de deux fragments perpendiculaires. Donc la structure du matériau est composée de fragments perpendiculaires et de fragments parallèles aux feuillets.



FigureVI. 5 a : Photographies au MEB de l'argile sodique

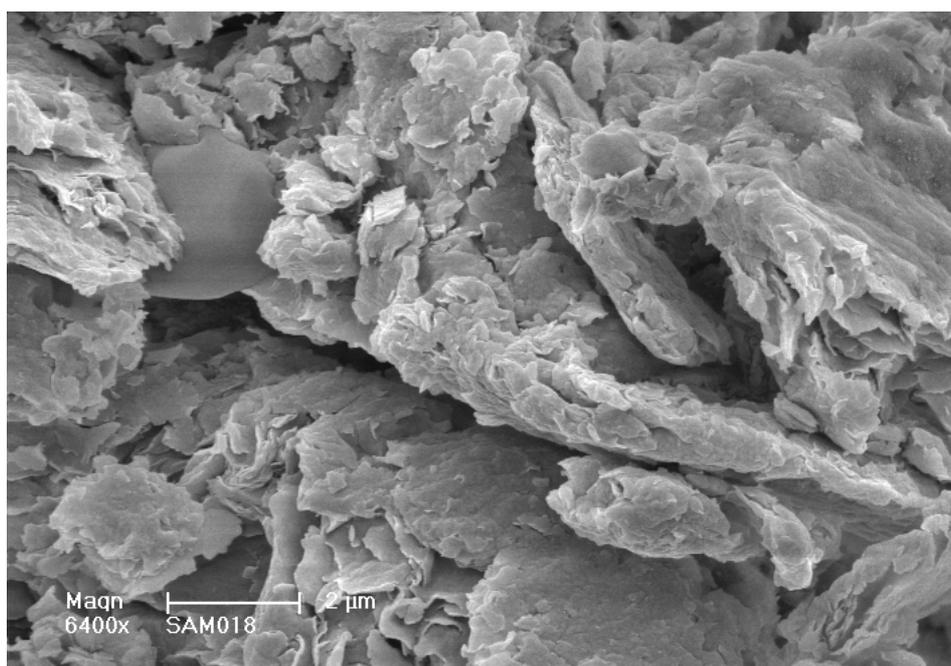


Figure VI.5-b : Photographies au MEB de l'argile intercalée

Conclusion :

Les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyses (DRX, IR, analyse chimique et thermique confirment l'intercalation du composé thiazolique entre les feuillets argileux.

VI.7. Adsorption de Pb^{2+} sur l'argile de Maghnia intercalée

Nous avons choisi comme matériaux l'argile sodée et l'argile intercalée par le composé hétérocyclique, l'iminothiazoline pour l'adsorption de Pb^{2+} . Le taux d'adsorption de l'ion métallique Pb^{2+} est dosé par spectrophotométrie d'adsorption atomique type SHIMADZN AA-660 de longueur d'onde de 283 nm.

VI.7.1. Adsorption liquide-solide

Cette technique est réalisée en deux étapes :

1-On prépare cinq solutions étalons de Pb^{2+} de : 4 , 8 , 12, 16, et 20ppm à partir des solutions mères de 1000ppm(1g/l) de $Pb(NO_3)_2$

2-Le tracé de la courbe d'étalonnage permet de déduire les concentrations de Pb^{2+} qui sont dans la concentration inconnue, la gamme de concentration des étalons, doit respecter la loi de Beer Lambert (figure VI.6).

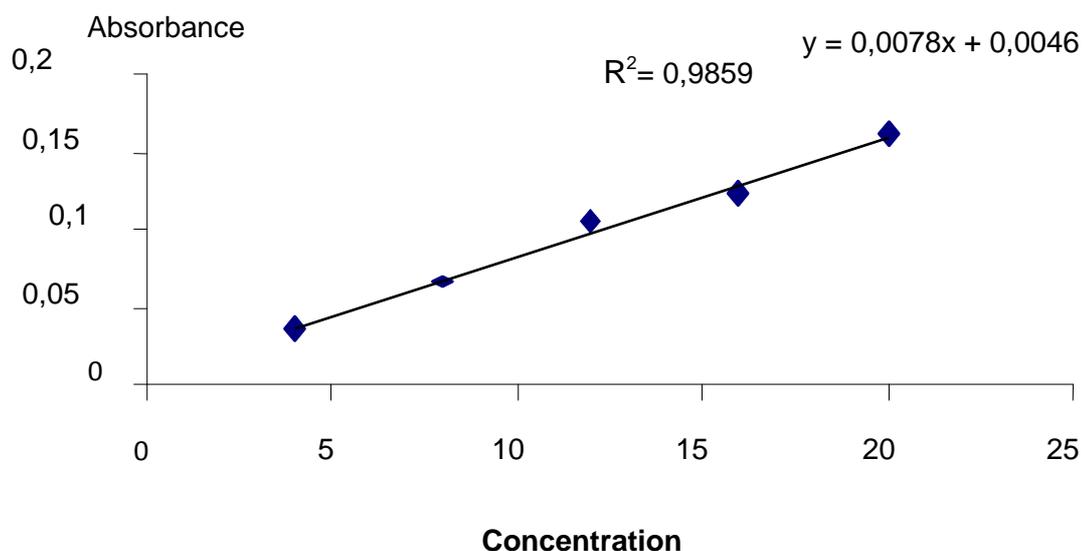


Figure VI.6 : La courbe d'étalonnage du Pb²⁺

VI.7.2. Effet de PH

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption des ions Pb²⁺, on prépare une solution de Pb(NO₃)₂ de concentration de 100ppm. L'ajout de HNO₃ (0.1M) ou de NaOH (0.1M), permet de faire varier le pH des solutions préparées.

Des pesées de 0.01g de matériau, sodé et intercalé sont mises dans des tubes en plastique. Nous ajoutons dans chaque tube 10ml d'une solution mère de Pb(NO₃)₂ à une certaine valeur de pH et pendant une heure d'agitation.

On procède ensuite à une centrifugation des tubes ; le solide est séparé de la solution et le pH de chaque solution centrifugée (pH d'équilibre pHe) est mesuré.

Les résultats des solutions mères de Pb²⁺ avant et après l'adsorption par l'argile intercalée sont regroupés dans le tableau VI.2

Tableau VI.2 : Les résultats de pH des solutions de Pb²⁺

pH de la solution mère de Pb ⁺⁺	PHe après adsorp. par l'argile intercalée
1.7	1.88
2	2.4
2.65	5.37
3	5.95
3.7	6.2
5	6.44
5.4	6.65

Le taux d'adsorption des métaux lourds ou les cations métalliques est donné par la formule suivante : $E\% = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100$

Où :

C_i : concentration initiale du cation métallique

C_e : concentration du cation métallique après l'adsorption.

Les résultats obtenus des taux d'adsorption en fonction du pH par l'utilisation des matériaux argileux sont illustrés dans les figures VI.7-a, VI.7- b.

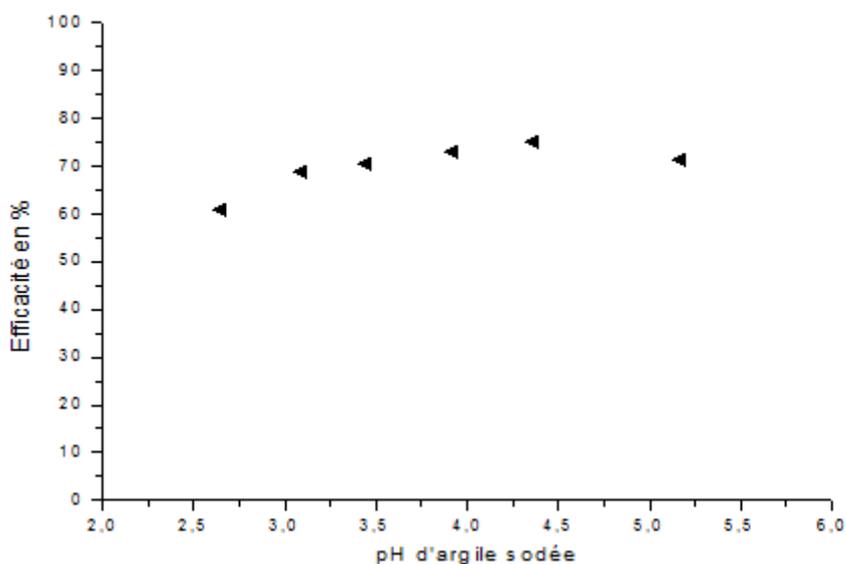


Figure VI.7-a : L'efficacité de l'argile sodée pour Pb²⁺ en fonction de pH.

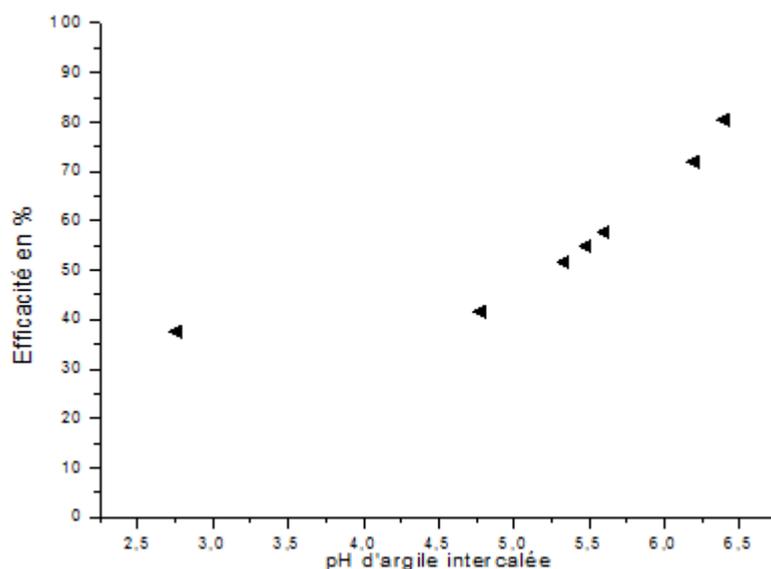


Figure VI.7-b : Adsorption de Pb²⁺ sur l'argile intercalée en fonction du pH.

VI.7.3. Résultats et discussion

L'adsorption de métal sur des argiles est influencée non seulement par le nombre de sites libres de la surface de l'argile mais également par la proportion d'atome remplacé par d'autres de valences ou de polarités différentes dans l'argile. Le PH, la charge et

l'hydratation de l'espèce métallique ont aussi une influence sur l'adsorption.

L'adsorption du Pb²⁺ par l'argile sodée dont l'écartement des feuillets est de 12.74Å, est rapide et l'équilibre est atteinte à la valeur de PH de 4.5 (fig.IV-7-a). Ce phénomène est expliqué par la présence de sites actifs, sites qui ne sont pas encore saturés. Vers le PH 5 nous remarquons une diminution de l'adsorption qui est probablement due à une désorption.

L'argile intercalée par l'iminothiazoline possède un écartement de feuillets beaucoup plus important (17.2Å) que l'argile sodée, ce qui confirme la présence de l'iminothiazoline. Et par conséquent, ce matériau conduit à une adsorption du Pb plus prononcée. Mais il faut noter que l'iminothiazoline, hétérocycle constitué de groupes chimiques : imino(C=N), amine tertiaire (azote andocyclique) et éther (aryl-OMe) permet également à l'argile de disposer de plus de sites adsorbants. Ceci conduit à la formation de complexes par interaction entre les doublets libres des hétéroatomes et le Pb²⁺. Dans tous ces mécanismes le PH de la solution contrôle le processus d'adsorption. En effet dans la figure VI-7-b, nous remarquons que l'adsorption augmente avec le PH. Aux faibles valeurs de PH, la compétition avec les protons est importante. En effet les hétéroatomes qui interviennent dans la formation du complexe [iminothiazoline-Pb] vont être désactivés par protonation.

A PH légèrement élevé, proche de la neutralité (6-6.5), nous remarquons que l'efficacité de l'argile modifiée est plus prononcée. En effet le taux d'extraction du Pb²⁺ est de 80.5% à pH =6.55, le milieu est presque neutre ceci traduit l'absence de compétition cationique entre le Pb²⁺ et H⁺.

VI.7.4. Effet de la concentration de Pb²⁺

Cette étude est réalisée à pH fixe et à la température ambiante de 25°C durant un temps d'agitation de 30 minutes [4, 5]. Des suspensions de 0.05g d'argile sodée et intercalée sont mises dans 50ml de solution de 5 à 200mg/l de Pb²⁺.

Après le dosage par adsorption atomique, on calcule la quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant. Cette concentration est donnée par la relation:

$$X/m = (C_i - C_e) \cdot V/m$$

Où : X/m : Quantité de polluant par unité de masse de plomb (en mg.g⁻¹).

C_i : Concentration initiale (en mg.L⁻¹)

C_e : Concentrations résiduelles à l'équilibre (mg.L⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

Les isothermes d'adsorption du produit considéré sont présentées dans figures VI.8-a et VI.8-b. Celles de Langmuir et Freundlich sont illustrées dans les figures VI.9- VI.10 VI.11- VI.12.

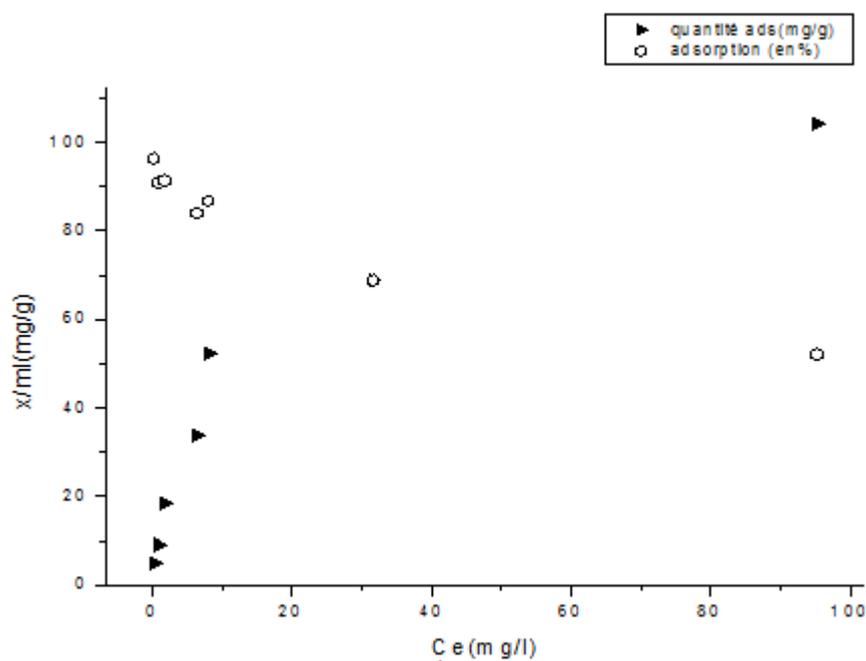


Figure VI.8-a : Isotherme d'élimination du Pb²⁺ par l'argile sodée à pH=4

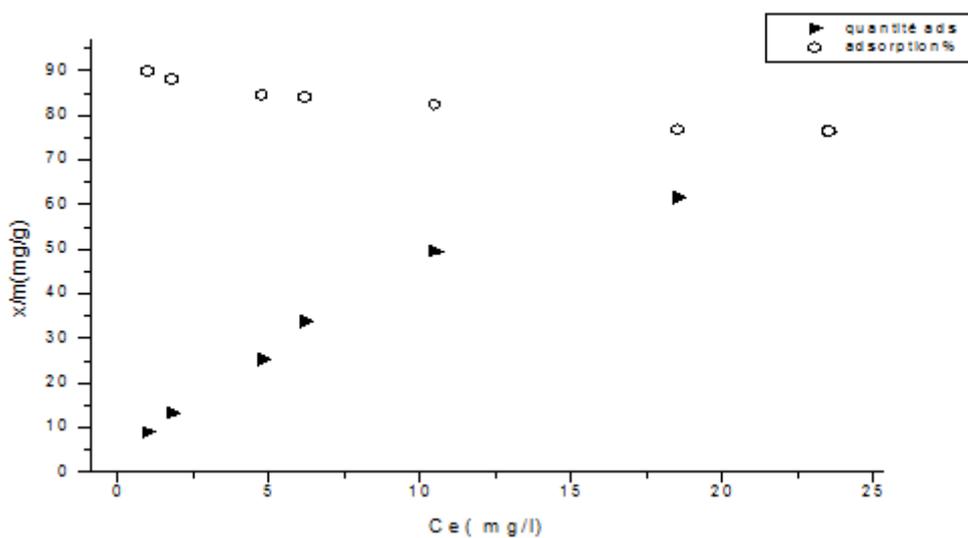


Figure VI.8-b : Isotherme d'adsorption de Pb²⁺ sur l'argile intercalée à pH=6.55.

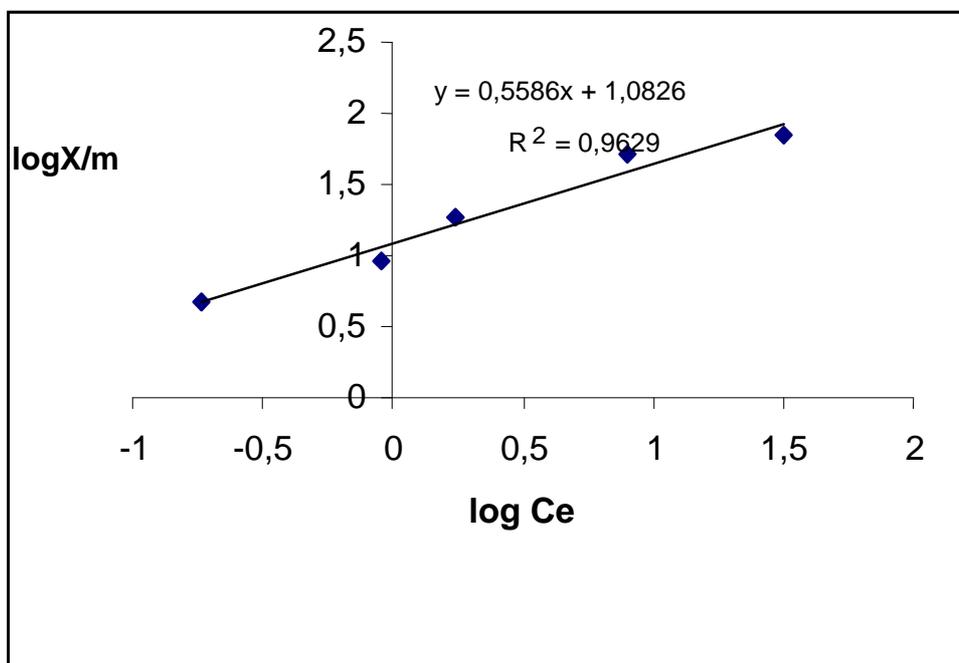


Figure VI.9: Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur l'argile sodée
Selon Freundlich

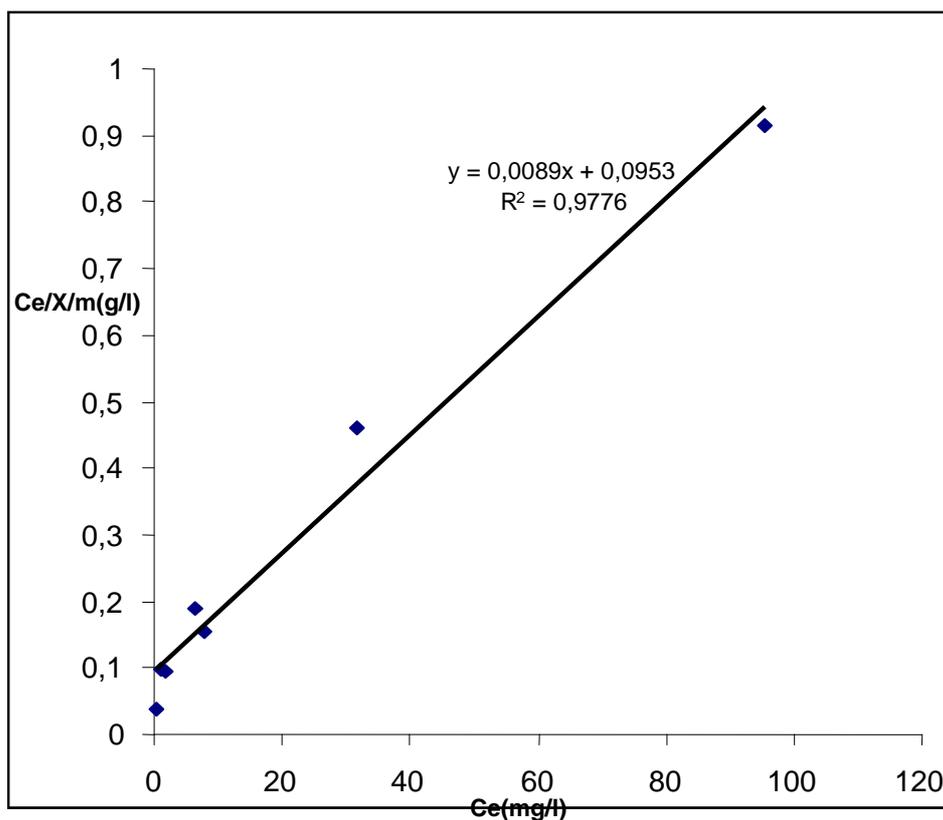


Figure VI.10: Isotherme d'élimination de Pb²⁺ sur l'argile sodée selon Langmuir

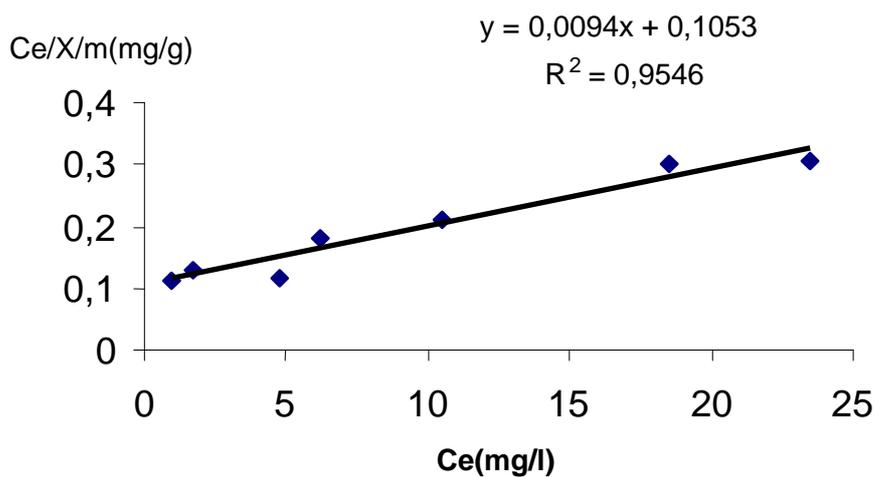


Figure VI.11: Isotherme d'adsorption de Pb²⁺ par l'argile intercalée selon Langmuir.

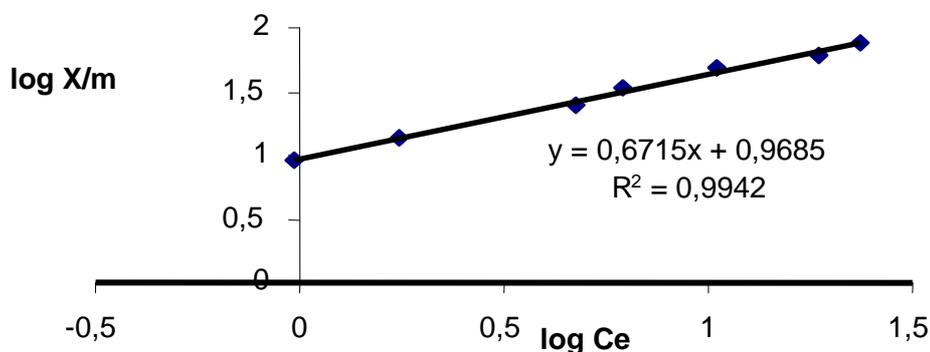


Figure VI.12: Isotherme d'adsorption de Pb²⁺ sur l'argile intercalée selon Freundlich.

Résultats et discussion :

L'ajustement à l'équation de Freundlich montre une bonne adsorption pour le Pb²⁺, puisque les valeurs des coefficients n sont comprises entre 1.5 et 1.98 donc en faveur d'une bonne adsorption (tableau VI.3).

Tableau VI.3 : Paramètres de Langmuir et Freundlich.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀	b	R ²	K	n	R ²
L'argile sodique	106.38	0.089	0.950	9.30	1.50	0.9625
L'argile intercalée	112.35	0.093	0.9770	12.04	1.98	0.9942

Le coefficient de corrélation des deux modèles, de Freundlich et de Langmuir d'extraction de Pb²⁺ par une argile sodée et intercalée sont supérieurs à 0.95 ce qui révèle de bons résultats expérimentaux pour les deux modèles. Mais l'adsorption obéit beaucoup plus à l'isotherme de Freundlich où R² est de 0.9942 et 0,9770 pour l'argile intercalée et sodée respectivement.

L'adsorption obéissant à l'isotherme Langmuir est de type monocouche. Les interactions avec la surface de l'adsorbant sont faibles. Cette situation est rencontrée en chimisorption où la quantité limitante indique que tous les sites sont occupés.

Dans le cas d'une physisorption, l'isotherme de Freundlich prouve que l'adsorbant est une poudre microporeuse dont la taille des pores est proche de celle de l'adsorbat.

En conclusion : L'allure des graphes montre que le pH est une variable importante dans le mécanisme d'adsorption de Pb²⁺ à l'interface de matériau-solution.

Ces résultats ouvrent des perspectives d'application de ce matériau dans la dépollution des eaux.

Références bibliographique

[1] **G. Enging, R. Wibulswas and White D. A,**(2000) Environmental Technology, **21**, 167-175.

[2] **S. K. Dental, A. I. Jamrah and D. L. sparks,** (1998) Water Research, **32**, 3689-3697.

[3] **A. Molinard and E. F. Vansant,** (1995) Adsorption, **1**, 49-59.

[4] **A. Molinard, A. Scheeders, K. P. Possemiers and E. F. Vansant,** (1994) In Proceedings of the Third International symposium on Separation Technology, Antwerp, Belgium, **11**, pp.909-918.

[5] **W. L. McCabe, J. C. Smith and P. Harriott,** (1993) Adsorption; Operation of chemical engineering, Mc-Graw Hill, New York, pp.810-835.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre travail était d'étudier l'adsorption :

- ✓ de deux polluants (le bleu de méthylène et le vert de méthyle) sur l'argile traitée.
- ✓ Et sur celle du vert de méthyle sur la zéolithe ZSM- 5 (pyrr) synthétisée par voie hydrothermale.
- ✓ de Pb^{2+} sur l'argile de Maghnia traitée et intercalée avec un composé thiazolique.

Le traitement subit par l'argile de Maghnia n'a pas détérioré sa structure. Les caractérisations (I.R., U.V., MEB, ..) après traitement, montrent que l'argile est de type montmorillonite. Les bandes de vibration des liaisons, Si-O, Si-O-Al, Si-O-Mg, Al-Al-OH, et Al-Mg-OH, présentent sur le spectre sont caractéristiques d'une montmorillonite.

Les différentes techniques d'analyse (la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage), ont montré que l'introduction dans le mélange réactionnel de la pyrrolidine comme agent structurant a permis l'obtention de la zéolithe ZSM-5 de composition molaire : $0.2057 Na_2O - 0.00266 Al_2O_3 - SiO_2 - 0.68 (pyrro) - 40 H_2O - 0.12 H_2SO_4$. La cristallisation de ce matériau a été obtenu au bout de 5 jours à une température de $150^{\circ}C$, alors K.Suzuki[1], signale un temps de 2 jours et une température plus élevée ($180^{\circ}C$). Nous observons un gain appréciable en énergie est observé.

L'examen des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile traitée et sur la zéolithe ZSM- 5 (pyrr) révèle un phénomène spontané, exothermique et dépendant du pH de la solution et de la concentration initiale du colorant.

Conclusion générale

2016

Les isothermes d'adsorption sont décrites par le modèle de Langmuir, défini par une adsorption en monocouche.

Les capacités d'adsorption maximales, pour l'argile traitée et la zéolithe, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir, sont respectivement de 58.208 et 78.08 mg/g. Le rapport d'affinité R_L montre que ces deux adsorbants présentent une bonne capacité d'adsorption et que la zéolithe présente une meilleure capacité d'adsorption.

Une légère augmentation de la quantité adsorbée du BM et du VM est observée, lorsque le pH de la solution augmente pour la ZSM-5(pyrr) synthétisée.

L'étude de la cinétique a montré que: la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration des colorants dans les solutions augmente. Le modèle de pseudo-premier-ordre est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur la ZSM-5(pyrr) avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.98$.

L'adsorption du BM, révèle des valeurs de ΔG° négatives. Nous avons une adsorption spontanée avec des valeurs négatives de ΔH° montrant un processus exothermique, ΔS° est négative, indiquant un phénomène d'adsorption sans désordre, c'est-à-dire pas changement dans la structure interne de la zéolithe pendant le processus d'adsorption de ces colorants.

L'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant et de la concentration initiale du colorant sur la cinétique a prouvé que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier-ordre, un

Conclusion générale

2016

modèle linéaire de Langmuir ($R^2 > 0.993$), décrivant une adsorption monocouche et homogène.

- ✓ Pendant les 30 premières minutes le Zn^{2+} se fixe mieux que:
 Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}

Le temps d'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de ces métaux à s'adsorber et donc au minimum des teneurs en métal résiduel.

La capacité d'adsorption de Pb^{2+} sur l'argile intercalée par le composé thiazolique est de 80.5 à $pH = 6.55$, (dans un milieu presque neutre). Ce résultat est expliqué par le fait, qu'il n'y a pas de compétition cationique entre le Pb^{2+} et H^+ .

Le coefficient de corrélation des deux modèles, Freundlich et Langmuir, de l'adsorption de Pb^{2+} sur une argile traitée et intercalée est supérieurs à 0.95, ce qui traduit des résultats expérimentaux satisfaisants pour les deux modèles.

L'adsorption est de type monocouche, les interactions avec la surface de l'adsorbant sont faibles. Cette situation est observée en chimisorption lorsque tous les sites sont occupés.

Perspectives :

Dans les eaux usées, les polluants sont généralement mélangés. Nous envisageons, étudier l'influence, de deux, trois...ou plusieurs polluants sur l'autre sur le phénomène d'adsorption.

L'argile est un matériau disponible en Algérie, économiquement et environnementalement intéressant, on peut envisager une station pilote de traitement des eaux, utilisant ce matériau comme adsorbant.

Résumé

L'adsorption est une technique très utilisée dans l'élimination des polluants des eaux usées, c'est une technique simple et économiquement intéressante.

Dans le souci d'apporter une petite contribution à une meilleure préservation de l'environnement, nous nous sommes proposé d'étudier l'efficacité de deux matériaux, l'argile de Maghnia traitée et intercalée d'un composé thiazolique et une zéolithe ZSM-5 (de composition molaire : $0.2057 \text{ Na}_2\text{O} - 0.00266 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 0.68 \text{ (pyrro)} - 40 \text{ H}_2\text{O} - 0.12 \text{ H}_2\text{SO}_4$) dans l'adsorption de deux colorants, le bleu de méthylène et le vert de méthyle.

Avant son utilisation, l'argile de Maghnia subit un traitement. Les caractérisations (I.R., U.V., MEB, ..) après traitement, montrent que l'argile est de type montmorillonite et que sa structure n'a pas été détériorée.

L'examen des résultats de l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile et sur la zéolithe ZSM-5 (pyrr) révèle un phénomène spontané, exothermique et dépendant du pH de la solution et de la concentration initiale du colorant.

Le rapport d'affinité R_L montre que ces deux adsorbants présentent une bonne capacité d'adsorption et que la zéolithe présente une meilleure capacité d'adsorption.

L'argile intercalée par le composé thiazolique présente une capacité d'adsorption du Pb^{2+} de 112.35 à $\text{pH} = 6.55$, le milieu est presque neutre ceci traduit l'absence de la compétition cationique entre le Pb^{+2} et H^+ . C'est l'argile intercalée qui présente une meilleure capacité d'adsorption.

Mots clés : zéolithe, ZSM-5, argile, colorant cationique, adsorption, paramètres thermodynamiques, isothermes d'adsorption.

Adsorption is a widely technique used in removing pollutants from waste water, it is a simple and economicallly interesting technique.

In an effort to make a small contribution to a better preservation of the environment, we proposed to study the effectiveness of two materials, clay Maghnia treated and inserted a thiazole compound and a zeolite ZSM 5 (of molar composition: $0.2057 \text{ Na}_2\text{O} - 0.00266 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - 0.68 \text{ (pyrrole)} - 40 \text{ H}_2\text{O} - 0.12 \text{ H}_2\text{SO}_4$) in the adsorption of two dyes, methylene blue and methyl green.

Before use, the clay Maghnia undergoes treatment. The characterizations (IR, UV, SEM, ..) after treatment show that the clay is montmorillonite type and its structure was not damaged.

Examination of the results from the adsorption of methylene blue on the clay and the zeolite ZSM-5 (pyrr) shows a spontaneous phenomenon, exothermic and dependent on the solution pH and the initial concentration of the dye.

The R_L affinity report shows that these two adsorbents have good adsorption capacity and the zeolite has better adsorption capacity.

clay sandwiched by the thiazole compound exhibits an adsorption capacity Pb^{2+} 112.35 at $\text{pH} = 6.55$, the medium is substantially neutral That indicates the absence of the cationic competition between Pb^{+2} and H^+ . It is intercalated clay which presents a better adsorption capacity .

Keywords: zeolite ZSM-5, clay, cationic dye, adsorption, thermodynamic parameters, adsorption isotherms.