

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Laboratoire de Matériaux,
Technologie des Systèmes
Énergétiques et Environnement

Université de Ghardaïa



Faculté des Sciences et Technologies
Département de génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : *Sciences et Technologies*

Filière : Génie des procédés

Spécialité : *Génie chimie*

Par : M^{lle} Bouchra Ouled Haddar
M^{lle} Nour el houda LABGAA

Thème

**ÉLIMINATION DE BLEU DE METHYLENE PAR UN MATÈRIAUX
MICROPOREUX(MAGADIITE) INTERCALÈ PAR UNE MOLÈCULE
ORGANIQUE (PROPYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE).**

Soutenu publiquement le .././2019

Devant le jury :

M^{elle} : Zahra BABA AMER.

M.C.B

Univ.Ghardaia

Président

M^{me} : Kheira BOUAMER.

M.A.A.

Univ.Ghardaia

Examineur

M^{me} : Kerroumia MOULAI.

M.A.A.

Univ.Ghardaia

Encadreur

N° d'ordre :

N° de série :

Année universitaire 2018/2019

Dédicaces

Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux

Je dédie ce mémoires a:

- *Mestrèschers parents.*
- *Mes très chers frères et soeurs.*
- *Tous mes amis (es) que j'aime.*

NOUR EL HOUDA LABGAA

Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux

Je dédie ce mémoires a:

- *Mestrèschers parents.*
- *Mes très chers frères et soeurs.*
- *Tous mes amis (es) que j'aime.*

BOUCHRA OULED HADDAR

Remerciements

Notre remerciement s'adresse en premier **Allah** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant ces longues années.

Notre exprimons notre profonde gratitude a madame **K.MOULAI** maître assistante A à faculté science et technologie d'université Ghardaïa pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements continu qu'elle nous a prodigués durant tout ce projet.

Nous tenons également à remercier les membres du jury:

-Madame: **Kerroumia Moulai**, maître assistante A à l'université de Ghardaïa

-M^{elle}: **Zahra BABA AMER** maître de conférences A à l'université de Ghardaïa

-Madame: **KHEIRA BOUAMER** maître assistante A à l'université de Ghardaïa

Qui ont examina et évaluer notre modeste contribution.
Enfin, nous remercierons tous les étudiants master 2 génie des procédés spécialité **GENIE CHIMIE**.

ملخص :

هدفنا من هذا العمل هو صنع مادة غير ضارة على مستوى المخبر واستخدامها لامتصاص صبغة الميثيلين الزرقاء ، الصبغة الأساسية المستخدمة في صباغة (القطن والخشب والحريير) وقد تم تحليل المراحل التجريبية المختلفة: كتلة الممتزات، وقت الخلط ، درجة الحموضة، تركيز الصبغة الأولي . أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص صبغة الميثيلين الزرقاء على المواد الدقيقة التي تقربها جزيء عضوي اصطناعي يعتمد على هذه المعلمات الأخيرة التي ذكرناها. تم تحديد قدرة الامتزاز باستخدام متساوي الحرارة Freundlich و Langmuir . الحد الأقصى لقدرة الامتزاز للمواد الدقيقة الصغيرة المقربة بواسطة جزيء عضوي يبلغ 290 ملغ/غ. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها فعالية إزالة الصبغة وتنقية المياه.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، المجاديت ، المواد المسامية ، الجزيء العضوي ، الميثيلين الأزرق ، الأصباغ ، المياه، التلوث.

Résumé :

Notre but de ce travail est la synthèse d'un matériau non nocif au niveau de laboratoire et de l'utiliser pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène, colorant basique utilisé dans la teinture du (coton, du bois et de la soie).

Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : masse d'adsorbant et Temps d'agitations, le pH et la concentration initiale de colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur matériaux microporeux intercale par une molécule organique synthétique dépend à ces derniers paramètres que nous avons mentionnés. La capacité d'adsorption à été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité maximale d'adsorption de matériaux microporeux intercale par une molécule organique de 290 mg. g⁻¹.

Les résultats obtenus montre l'efficacité sur élimination des colorant et purification des eaux

Mots clés : Adsorption, Magadiite, matériaux microporeux, molécule organique, bleu de méthylène, les colorants, eaux, pollution.

Abstract :

Our goal of this work is the synthesis of a non-harmful material at the laboratory level and to use it for the adsorption of the méthylène blue dye, basic dye used in the dyeing of (cotton, wood and silk) .

Various experimental parameters were analyzed: adsorbent mass and agitation time, pH and initial dye concentration. The experimental results showed that the adsorption of the méthylène blue dye on microporeu materials intercalated by a synthetic organic molecule depends on these last parameters that we mentioned. The adsorption capacity was determined using the Langmuir and Freundlich isotherms.

The maximum adsorption capacity of microporeu materials intercalated by an organic molecule of 290 mg. g⁻¹.

The results obtained show the effectiveness on dye removal and purification of water

Key words: Adsorption, Magadiite, microporeu materials, organic molecule, méthylène blue, dyes, and waters, pollution.

Liste des Figures

N° de Figure	Titre	Page
Figure 1	Structure générale des phyllosilicates	5
Figure 2	Représentation de l'unité structurale de phyllosilicates lamellaires	5
Figure 3	Tétraèdre (SiO_4^{4-}) ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates C : vue selon la direction b ou c	6
Figure 4	Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agence tétraèdres en couche tétraédrique	6
Figure 5	Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates, C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique	7
Figure 6	Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	7
Figure 7	Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique dans les phyllosilicates (d'après Velde & Meunier 2008)	8
Figure 8	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets	8
Figure 9	Feuillet de type T.O. ou 1:1	9
Figure 10	Feuillet de type T.O.T	10
Figure 11	Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage ou 2:1	16
Figure 12	Domaines d'absorption des quelques couleurs	17

Figure13	Structure de Propyltriphenylphosphoniumbromide	24
Figure14	Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	35
Figure15	Cycle de l'eau	40
Figure 16	Pollution de l'eau	43
Figure 17	schéma de traitement des eaux potable	47
Figure 18	Procédure de formation du matériau brut (Magadiite)	54
Figure 19	Procédure d'intercalation et pontage	57
Figure 20	Profil de calcination	58
Figure 21	Procédure d'intercalation de la molécule organique	59
Figure 22	courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de BM	64
Figure 23	influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de BM	65
Figure 24	influence du temps d'agitation sur l'élimination de BM	66
Figure 25	influence de PH sur l'élimination de BM	68
Figure 26	l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur Magadiite	70
Figure 27	l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM sur Magadiite	71

Liste des tableaux

N° de Tableau	Titre	Page
Tableau 1	formule chimique des phyllosilicates	10
Tableau 2	Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau	11
Tableau 3	Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	11
Tableau 4	Compositions chimiques et distances inter réticulaires des polysilicates	14
Tableau 5	Modèles de structure proposés pour la magadiite	15
Tableau 6	Principaux groupes chromophores et auxochromes	19
Tableau 7	Classification chimique des colorants	20
Tableau 8	propriétés de Propyltriphenylphosphonium bromide	25
Tableau 9	Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	34
Tableau 10	résultats de la courbe d'étalonnage	64
Tableau 11	résultats de détermination la masse optimal de matériaux microporeux intercalé par une molécule organique	65
Tableau 12	résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de BM	66
Tableau 13	résultats de Détermination la valeur optimale de pH d'élimination de BM	67
Tableau 14	Représenté les Résultats de l'influence de la concentration initiale en colorant	68

Tableau 15	résultats d'étude des isothermes d'adsorption	69
Tableau 16	résultat d'isotherme de Langmuir	70
Tableau 17	résultat d'isotherme de Freundlich	71

Liste des photos

N° De Photo	Titre	Page
Photo1	Réacteur de synthèse	77
Photo 2	Préparation d'hydrogel	77
Photo 3	Pompe à vide	77
Photo 4	Magadiite synthétique	78
Photo 5	Gronde Centrifugeuse	78
Photo 6	Différant de concentration du BM	78
Photo 7	Petite Centrifugeuse	78

Liste des abréviations

Symbole	Désignation
BM	Bleu de méthylène.
pH	Potentiel d'hydrogène.
PPO	Pseudo-Premier-Ordre.
PSO	Pseudo-Second-Ordre.
T	Tétraédrique.
O	Octaédrique.
T.O	tétraèdre – octaèdre.
T.O.T	tétraèdre – octaèdre- tétraèdre.
MEB	Microscopie électrique à balayage.
DRX	Diffraction des rayons X.
Nm	Nanomètre.
ppm	Partie par million.
TIOS	Tétra méthyle Ortho silicate

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Liste des photos.....	III
Abréviation.....	IV
Introduction.....	1

Chapitre - I -

Généralités sur les phyllosilicates.

I.1. Introduction :	3
I.2 Structure des phyllosilicates :.....	3
I.3 Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques :	7
I.4.Types structuraux des phyllosilicates :	8
I.5. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires :	10
I.6 Classification des phyllosilicates lamellaires :.....	10
I.7Les propriétés des phyllosilicates	11
I.8. Magadiite :	13
I.9 Caractérisations de la magadiite :	16
I.10 Application des phyllosilicates lamellaires :.....	17

Généralités sur les colorants :

I.1. Définition:.....	17
I.2.Classification des colorants :.....	19
I.3. Colorant étudié:.....	23
I.4. Molécule organique utilisé (Propyltriphenylphosphonium bromide) :.....	24
I.5. Conclusion :	25

Chapitre-II-

L'eau et l'environnement

II.1 Introduction:	26
II.2 Les colorants et leurs impacts environnementaux :	26

II.3. L'adsorption:	27
II.4 Mécanisme d'adsorption d'un colorant :.....	28
II.5. Modèles d'isothermes :.....	29
II.6. Étude de la cinétique :.....	31
II.7. Les grands types d'adsorbants « physiques » :.....	32
II.8. Cycle de l'eau:.....	33
II.9. Sources en eau :.....	34
II.10. La pollution:	36
II.11. La toxicité des polluants et les risques sanitaires lies:	36
II.12. Types de pollutions:.....	37
II.13. Traitement des eaux:.....	39
II.14.Objectif du traitement:	39
Chapitre - III-	

Matériel et méthodes

III.1. Introduction :.....	42
III.2. Matériels :	42
III.3. Les protocoles de synthèses :.....	43
III.4. Protocole expérimentale d'élimination de bleu de méthylène :	49
III.5. Conclusion :	50

Chapitre -IV-

Résultats et discussion

IV.1) Résultats d'éliminations de BM :	51
IV.2) Etude de l'isotherme d'adsorption :.....	56
IV.3. Conclusion :	58
Conclusion générale :.....	59
Références	61
Annexes	67

Introduction



Introduction Générale

La pollution de l'eau est l'un des problèmes les plus cruciales qui menacent les organismes vivants sur notre planète. Ceci est principalement dû à l'industrialisation extensive de tous les aspects de nos vies, et à la propagation de toutes les classes de polluants dans l'écosystème. L'une des classes de polluants les plus dangereuses est celle des substances organiques, ce qui affecte considérablement la santé humaine et provoque de nombreuses maladies en raison de leur nature persistante contre les systèmes biologiques. Cette classe de polluants est introduite dans l'environnement aquatique à partir des rejets de nombreuses industries telles que les textiles, les produits pharmaceutiques, les emballages, le tannage, etc. [1]

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et dans l'industrie textile. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. [2]

Il existe différentes méthodes utilisées pour traiter les eaux usées industrielles contenant des colorants organiques et l'une des méthodes les plus efficaces de traitement des eaux usées est l'adsorption, qui se caractérise par la simplicité d'utilisation, peu coûteuse.

Notre travail est basé sur la synthèse au niveau de laboratoire d'un matériau microporeux magadiite-Na. Nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiite synthétique, et on utilise les techniques de traitement qui sont dans notre travail son adsorption par un matériau microporeux intercalé par une molécule organique.

Ce mémoire, comportera les chapitres suivants :

- **Chapitre I:** généralité sur les phyllosilicates, leurs structures, leurs types, leurs propriétés, leurs classifications, leurs caractérisations du particulier le matériau microporeux (Magadiite), leur historique et leurs applications.

Avant généralité sur les colorants : définition, classification et le bleu de méthylène et ses toxicités, et la propriété molécule organique utilisée .

Introduction Générale

- **Chapitre II:** Eau et environnement: Les colorants et leurs impacts environnementaux, et la pollution et les types, et le traitement des eaux.
- **Chapitre III:** est consacré aux protocoles de synthèse des matériaux microporeux (Magadiite) intercalés par une molécule organique et protocole expérimentale d'élimination de bleu de méthylène
- **Chapitre IV:** Dans ce chapitre nous avons discuté les résultats de l'élimination du bleu de méthylène, et les histogrammes des résultats.

Chapitre-I-
Les phyllosilicates
et les colorants



I.1. Introduction :

Les phyllosilicates lamellaires constituent une très vaste famille de minéraux au sein de laquelle les silices lamellaires, exemptes d'aluminium et de feuillet hydroxyde, forment un groupe de minéraux rares dans la nature. Leur nom provient du nom grec « phyllo » qui veut dire feuille [3]. L'intérêt porté aux silices lamellaires repose en particulier sur leur facilité de synthèse c'est-à-dire, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire [4, 5] et leur stabilité structurale en présence de solvants acides [6, 7]. Ce groupe, possède des propriétés physico-chimiques de gonflement qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique [8].

I.2 Structure des phyllosilicates :

Les phyllo silicates sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, les phyllo silicates sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations [9].

La (Figure 1) explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [10].

On distingue quatre niveaux d'organisation :

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

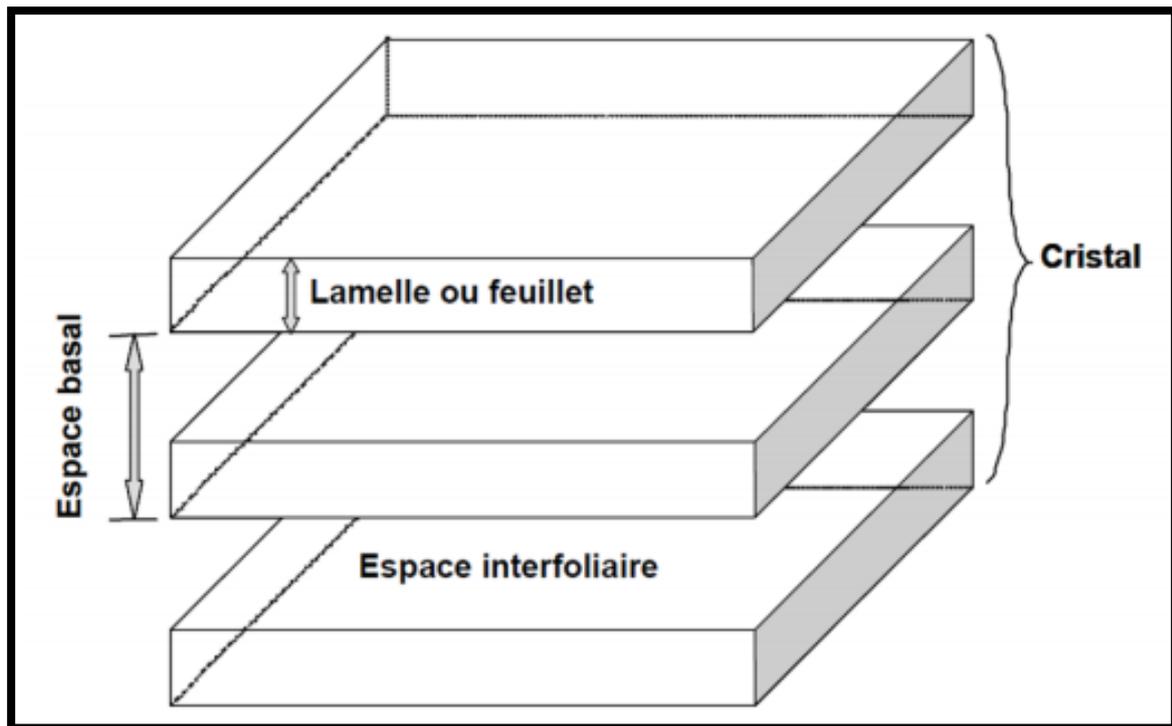


Figure1 : Structure générale des phyllosilicates. [10]

Les phyllosilicates généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations de sodium. (figure02)

Ce matériau présent des propriétés telles que l'adsorption inter lamelles, l'échange cationique des molécules organiques et acidité d'un phyllosilicates ces propriétés ont pu favoriser son application en tant adsorbant et échangeur cationique...etc.

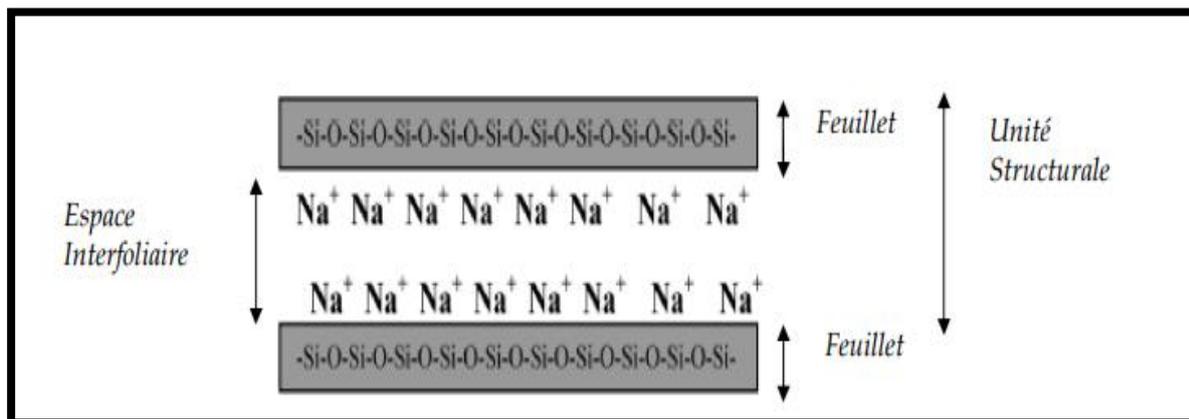


Figure 2 : Représentation de l'unité structurale de phyllosilicates lamellaires.

I. 2.1. La couche tétraédrique :

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure 3-A).

Ce cation est principalement $\text{Si}^{4+}(\text{SiO}_4)^{4-}$, fréquemment $\text{Al}^{3+}(\text{AlO}_4)^{5-}$, et plus rarement $\text{Fe}^{3+}(\text{FeO}_4)$. Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Figure N°3-B). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (Figure 3-C). Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite) [11].

Les dimensions de la maille correspondant à 4 tétraèdres sont $a = 0,536 \text{ nm}$ et $b = 0,927 \text{ nm}$. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de $0,212 \text{ nm}$.

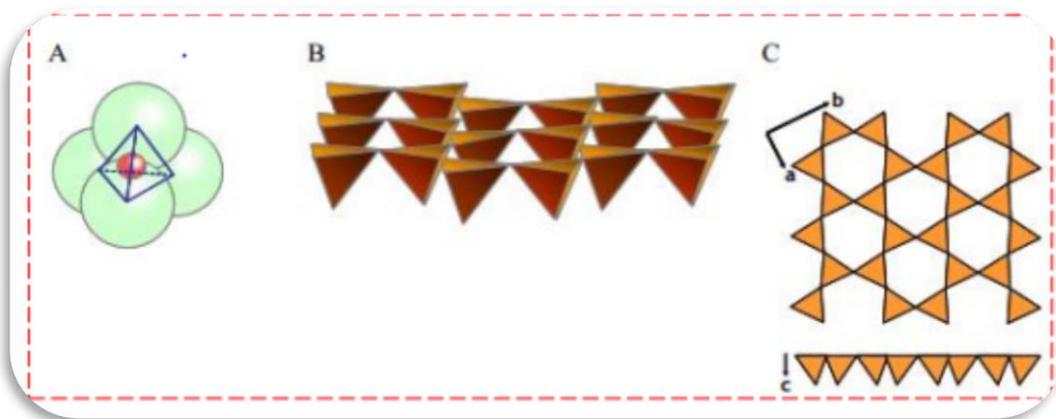


Figure 3 : *Tétraèdre (SiO_4^{4-}) ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates*

C : vue selon la direction b ou c [11].

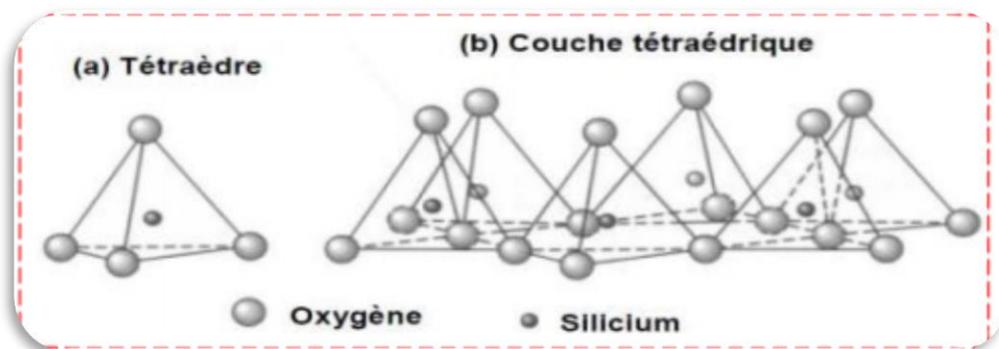
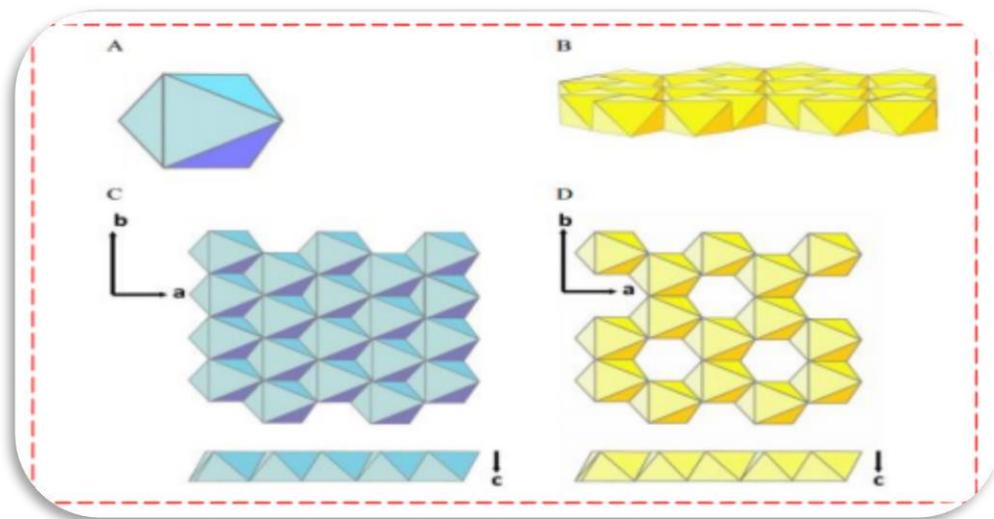


Figure 4 : *Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b)*

Agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [12].

I. 2.2. La couche octaédrique :

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (Figure 5-A). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure N°5-B). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique (Figure 5-C). Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (Figure 5-D). La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale. Les dimensions de la maille dépendent du cation. Les dimensions d'une couche dioctaédrique alumineuse sont $a = 1,50$ nm, $b = 0,864$ nm et l'épaisseur c est de $0,274$ nm. Celles d'une couche trioctaédrique magnésienne sont $a = 1,411$ nm, $b = 0,943$ nm et $c = 0,245$ nm. La mesure de la dimension b est réalisée sur des diffractogramme de poudres désorientées (d_{060}) ; elle permet de différencier les phyllosilicates di ou trioctaédrique [11].



*Figure 5: Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates,
C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique [11].*

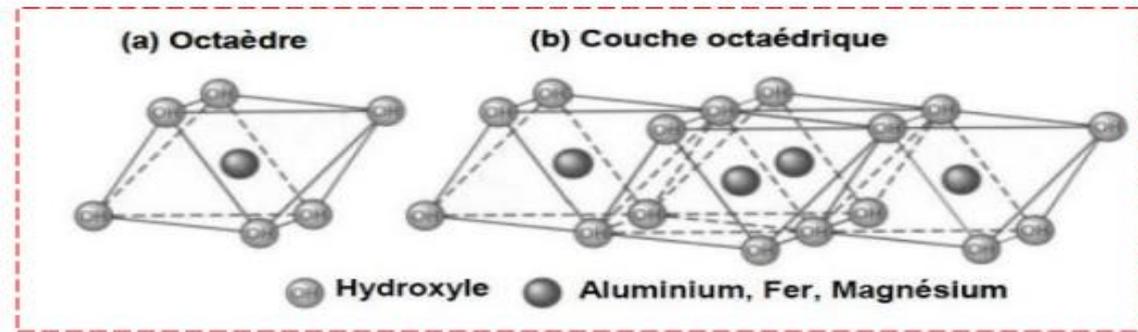


Figure 6 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [12].

I.3 Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques :

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillet se fait par le partage des oxygènes apicaux des tétraèdres qui remplacent autant d'hydroxyles formant les sommets des octaèdres. Les dimensions des couches tétraédriques et octaédriques ne sont pas tout-à-fait identiques ce qui induit des déformations des deux couches lors de leur Liaison (Figure 7) [13].

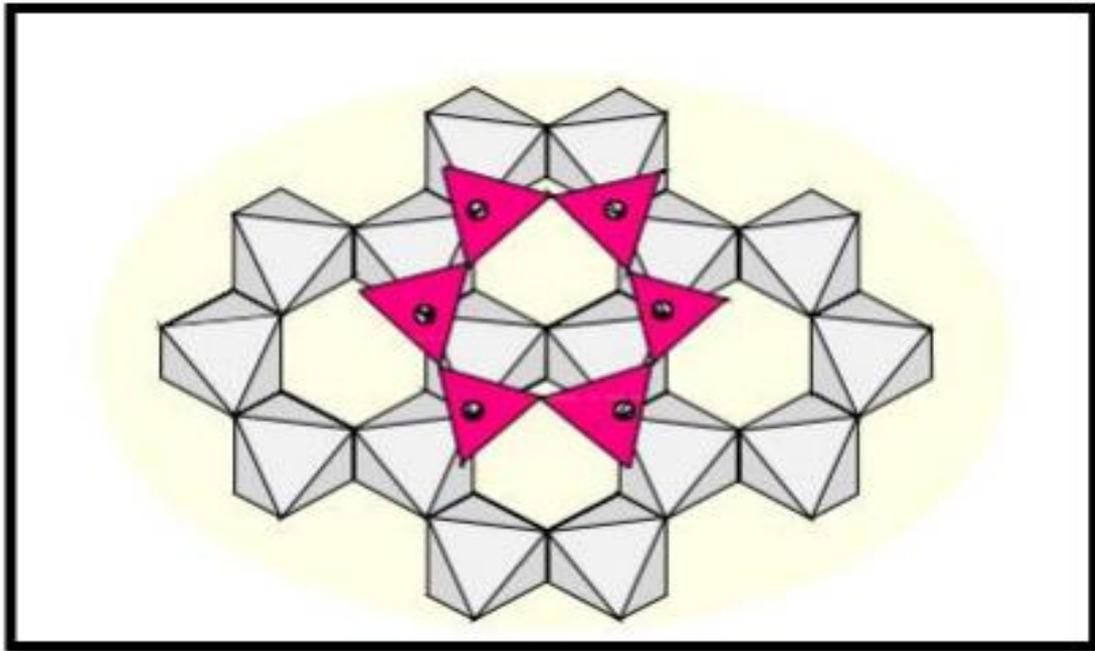


Figure 7: Mode de liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique dans les phyllosilicates (d'après Velde & Meunier 2008) [13]

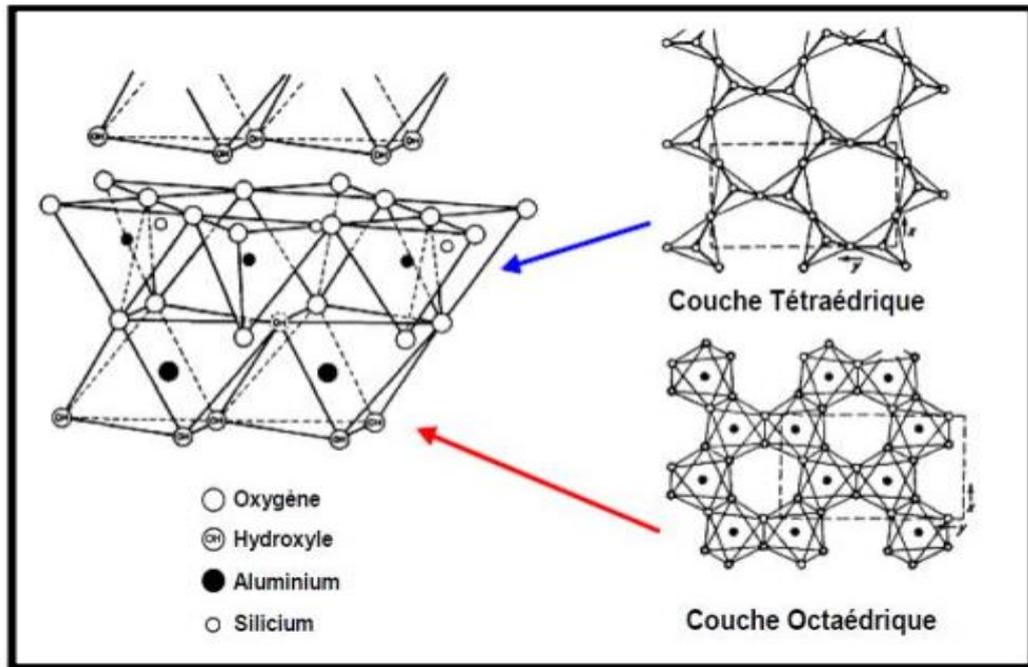


Figure 8 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets [14].

I.4.Types structuraux des phyllosilicates :

Il existe plusieurs types de phyllosilicates, les plus utilisés ont soit une structure de type T.O. (tétraèdre - octaèdre), soit une structure de type T.O.T. (tétraèdre - octaèdre - tétraèdre). L'empilement de deux plans compacts délimite une couche octaédrique. L'empilement d'un plan hexagonal et d'un plan compact délimite une couche tétraédrique [14].

I.4.1 Phyllosilicates de type T.O. ou 1:1 :

Le feuillet est constitué par l'empilement d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d'ions O^{2-} et OH^- . (Figure N°9). L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å [14].

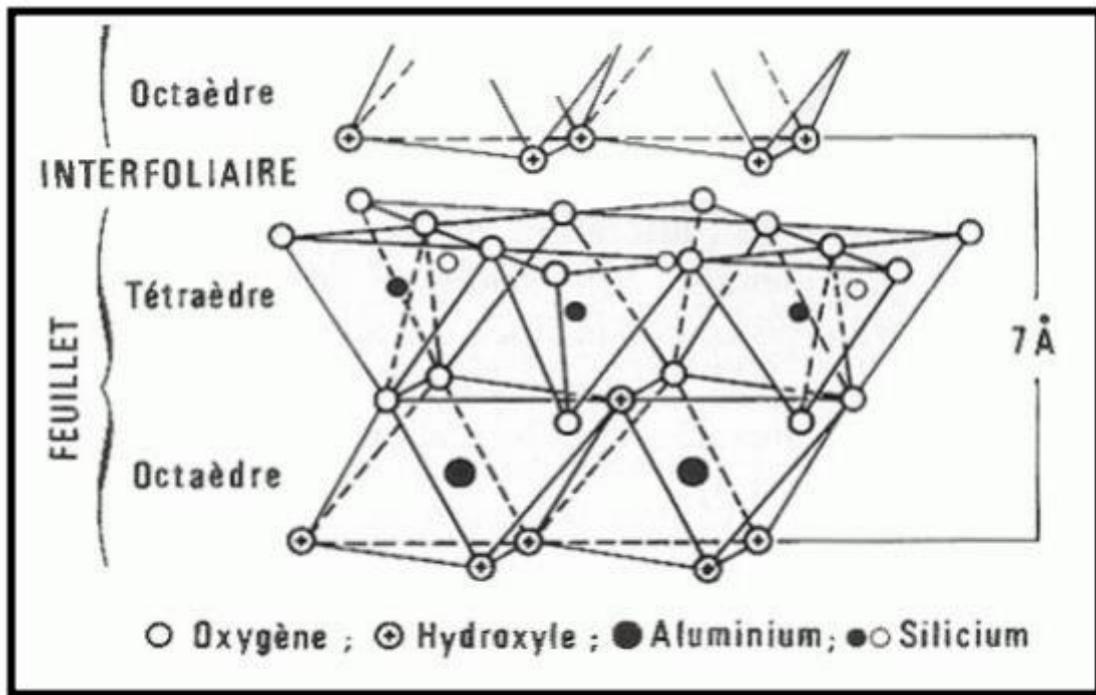


Figure 9 : Feuillet de type T.O. ou 1:1. [15]

I. 4.2 Phyllosilicates de type T.O.T. ou 2:1 :

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions O_2^- et OH^- (Figure 10). L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 Å. [14].

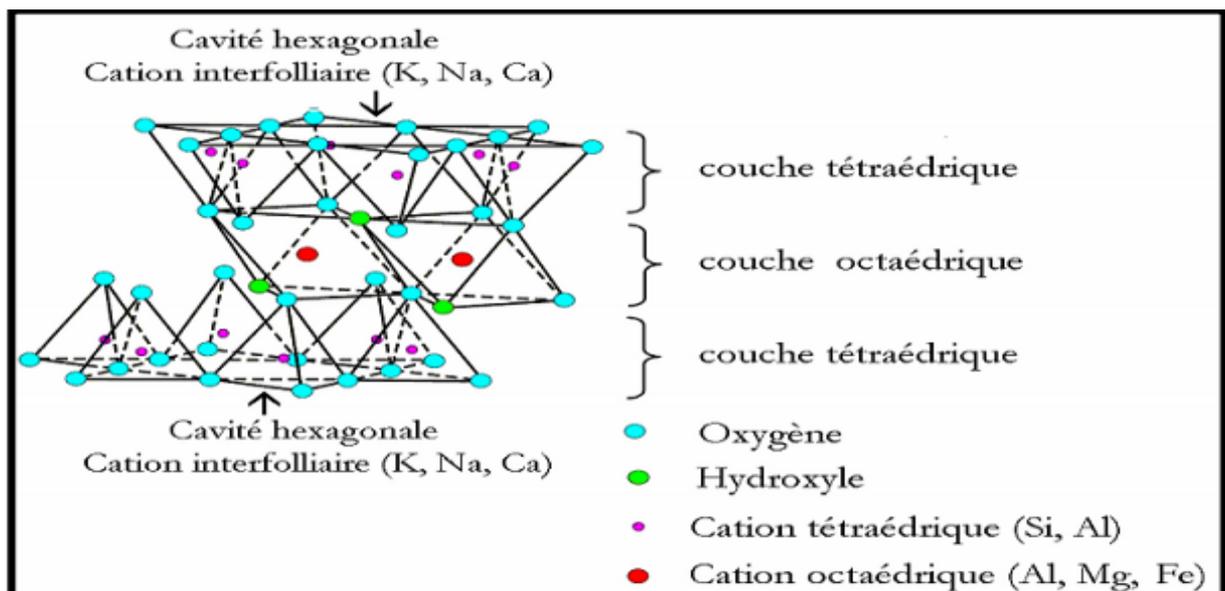


Figure 10: Feuillet de type T.O.T. ou 2:1. [16]

I.5. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires :

La série des phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates en feuillets, ont pour formule générale : $\text{Na}_2\text{O} (4-22) \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$. [17] [18] [19][20].

Tableau 01 : formule chimique des phyllosilicates [21]

Phyllosilicates lamellaires	Formule chimique
Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Makatite	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Magadiite	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Silhydrite	$3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kenyaite	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

I.6 Classification des phyllosilicates lamellaires :

I.6.1 Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau :

Liebau a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-siliciques.

Une telle classification est donnée dans le tableau 2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (bidimensionnel) et diffèrent entre eux par la

Structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant [22,23].

Tableau 2 : Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau [22]

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapport O/S _i	Complexe anionique
Bidimensionnelle	Kanemite	2.5	[Si ₄ O ₁₀] ⁻⁴
	Octosilicate	2.25	[Si ₈ O ₁₈] ⁻⁴
	magadiite	2.17	[Si ₁₂ O ₂₆] ⁻⁴
	Kenyaite	2.1	[Si ₂₀ O ₄₂] ⁻⁴

I.6.2 Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet :

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories. Les silicates lamellaires simples et les silicates lamellaires à couches multiples. Ces derniers diffèrent des premiers par l'épaisseur du feuillet silicate [24], la classification est donnée dans le tableau N°3.

Tableau 3 : Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet. [24]

Type de silicate en feuillet	Nom	Composition
simple	Kanemite	NaHSi ₂ O ₅ , 3H ₂ O
	Makatite	Na ₂ H ₂ Si ₄ O ₁₀ , 4H ₂ O
	Salinait	NaLiSi ₂ O ₅ , 2H ₂ O
	KHSi ₂ O ₅	KHSi ₂ O ₅
	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ Si ₂ O ₅
	Rb ₂ Si ₂ O ₅	Rb ₂ Si ₂ O ₅
	K1.33Na0.67Si ₂ O ₅	K1.33Na0.67Si ₂ O ₅
multiple	Octosilicate	Na ₈ Si ₃₂ O ₆₈ , 36H ₂ O
	Magadiite	Na ₂ Si ₁₄ O ₂₉ , 11H ₂ O
	Kenyaite	Na ₂ Si ₂₂ O ₄₅ , 10H ₂ O
	HLS	2Na ₂ [Si ₁₀ O ₂₀ (OH) ₄], 5.53H ₂ O
	AMH-3	Na ₈ Sr ₈ Si ₃₂ O ₇₆ , 16H ₂ O

I.7 Les propriétés des phyllosilicates

I.7.1 Adsorption :

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace inter foliaire. Ce phénomène appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre C de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation

[25] Les cations divalents comme Mg^{+2} , Ca^{+2} ,..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace inter foliaire en formant des macro-cations. Le paramètre c augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 \AA . L'adsorption de molécules organiques peut apporter en caractère hydrophobe au phyllosilicates et entraîner une importante augmentation du paramètre jusqu'à 19 \AA . Les phyllosilicates possèdent de telles propriétés de gonflement sont classés dans a famille smectites [26].

I.7.2 Echange des cations :

La substitution partielle de cation dans les couches tétraédriques et octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications. [17]

I.7.3 Acidité :

L'acidité d'un phyllosilicates est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates. La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace inter foliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés [27]. La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en Coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique [28].

I.7.4 Catalyse :

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type aluminosilicates et des oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les phyllosilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure .La grande utilisation des phyllosilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité intéressante que donne leur structure poreuse ainsi que leur surface spécifique [24].

I.8. Magadiite :

I.8.1 Historique de la magadiite :

La magadiite est un silicate naturel rare. Elle a été découverte avec la kenyaite par Eugster[17] dans le lit du lac magadi au Kenya, en 1967. D'autres gisements ont été découverts plus tard dans l'Oregon et en Californie [29]. La magadiite appartient à la famille des polysilicates hydratés comme la makatite (autre minéral découvert dans le lac magadi[30]), la Kanémité, l'octosilicate et la Kenyaite. La structure de ces matériaux, est généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations sodium hydratés. Ces cations qui assurent la neutralité électrique de la charpente silicate anionique sont facilement échangeables en solution ; ce qui confère à ces matériaux des propriétés d'échange d'ions et d'interactions remarquables. On notera que chacun de ces matériaux est caractérisé par une composition chimique et une distance interréticulaires (d_{001}) spécifique (cette distance est comprise, suivant la nature du matériau, entre 0.9 et 2 nm) (Tableau 4). Parmi les membres de cette famille, seule la structure de la makatite est connue avec précision, elle a été résolue par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles en 1980 par Annehed et [31, 32]. Depuis, l'utilisation des techniques d'analyse de plus en plus performantes telles que la résonance magnétique nucléaire du solide à haute résolution avec rotation à l'angle magique (RMN), des modèles de structures ont alors été proposés [33,34]. L'utilisation de la méthode de Rietveld a permis la résolution des structures de la kanémité et du matériau RUB-18 (octosilicate ou encore ilerite) [35] à partir des diffractogramme de rayons X sur poudre.

Tableau N°4: Compositions chimiques et distances inter réticulaires des polysilicates.

Silicate	Formule pour 1 Na ₂ O	Distance interréticulaires d ₀₀₁ (Å)
Makatite	Na ₂ O.4SiO ₂ .5H ₂ O	9.03
Kanémite	Na ₂ O.4SiO ₂ .7H ₂ O	10.3
Octosilicate	Na ₂ O.8SiO ₂	11.0
Magadiite	Na ₂ O.14SiO ₂ .10H ₂ O	15.6
Kenyaite	Na ₂ .22SiO ₂ .10H ₂ O	20.0

I.8.2 Modèles structuraux de la magadiite :

Le modèle de schwieger est basé sur les résultats de l'analyse par résonance magnétique nucléaire RMN 29Si du solide et sur la structure de la makatite[36]. Il suggère que le feuillet silicate de la magadiite est un feuillet multiple composé de trois feuillets makatite reliés entre eux. L'espacement interfoliaire calculé pour la magadiite sur la base de ce modèle a une valeur de 19.14 Å. Celle-ci est supérieure à la valeur expérimentale de 15.6 Å observée pour ce matériau. Ce qui montre l'invalidité de ce modèle pour l'étude de ce matériau[37]. Le modèle de Pinnavaia est basé aussi sur les résultats de la RMN 29Si. Il suggère que les feuillets silicate de la magadiite se composent de couches constituées d'un feuillet double de tétraèdres (Si(OSi)₄) dont 25% d'entre eux sont inversés pour former des tétraèdres (HOSi(OSi)₃) [38]. Ressemble beaucoup à celui proposé par Pinnavaia et col. La seule différence entre les deux modèles est que la magadiite utilisée par Rojo est naturelle alors que celle de Pinnavaia est synthétique. Ce modèle, proposé par Rojo et al, est une variante de celui proposé par Schweiger qui stipule que la magadiite est composée de trois feuillets de makatite reliés entre eux. Comme dans le cas du modèle de Schweiger, l'espacement basal calculé à partir de ce modèle est encore une fois supérieur à celui obtenu expérimentalement pour la magadiite [38]. Parmi les six modèles proposés (tableau 5) pour la magadiite, c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant. Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec une certitude absolue la structure de la magadiite. La structure de la magadiite ne repose donc, encore, que sur des hypothèses.

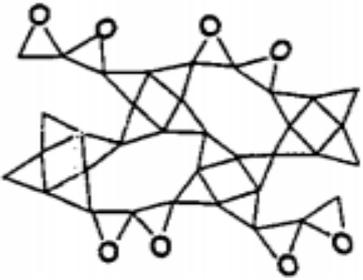
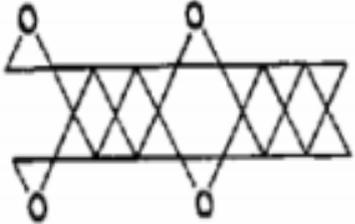
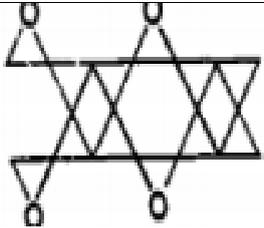
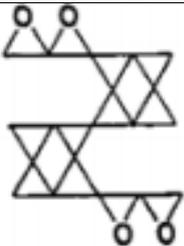
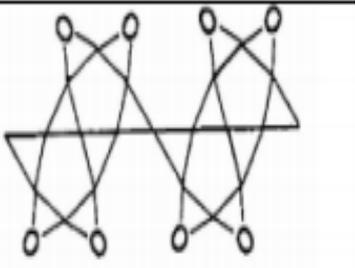
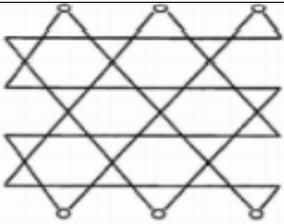
	Modèle de Schweiger (1985) [35]
	Modèle de Pinnavaia (1986) [36]
	Modèle de Rojo (1986) [37,38]
	Modèle de Brandt (1987) [39]
	Modèle de Garces (1988) [40]
	Modèle d'Almond (1997) [41]

Tableau 5 : Modèles de structure proposés pour la magadiite [37].

I.9 Caractérisations de la magadiite :

I.9.1 Diffraction de rayons X :

Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la magadiite a été indexé pour la première fois dans le système hexagonal avec $a=b=12.62\text{Å}$ et $c=15.573\text{Å}$ [17].

recalculèrent les paramètres de maille à partir des données de diffraction électronique et indexèrent le diagramme de poudre de la magadiite dans le système monoclinique avec $a=7.22\text{Å}$, $b=15.70\text{Å}$, $c=6.91\text{Å}$ et $\beta=95,27^\circ$. Le réexamen de ces données de diffraction électronique par Brindly en 1969 a conduit aux paramètres suivants : symétrie monoclinique, $a=b=7.25\text{ Å}$, $c=15.69\text{ Å}$, $\beta=96,8^\circ$ ($d_{001}=15.58\text{ Å}$). Brindly[40] remarqua que la structure de la magadiite s'effondre sous vide et forme un nouveau matériau appelé H-magadiite avec $d_{001}=13,5\text{ Å}$. Ce matériau, dont la structure est beaucoup moins régulière que celle de la magadiite-Na, a été aussi indexé dans le système monoclinique avec $a=b=7.3\text{ Å}$, $c=13.73\text{ Å}$ et $\beta=100.5^\circ$. La calcination de la magadiite-Na à 400°C conduit à des structures beaucoup moins régulières, avec des distances inter réticulaires d_{001} de l'ordre de 10.77 Å . à 700°C , ce matériau se transforme en quartz.

I.9.2. Microscopie électronique à balayage :

La magadiite cristallise sous forme d'agrégat sphériques très denses et ressemblant à des «choux», avec en général une distribution inhomogène de leur taille (de 3.8 à $16.9\text{ }\mu\text{m}$ environ) [41]. Les petites dimensions des entités individuelles (cristaux) n'ont pas permis une résolution complète de la structure par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles.

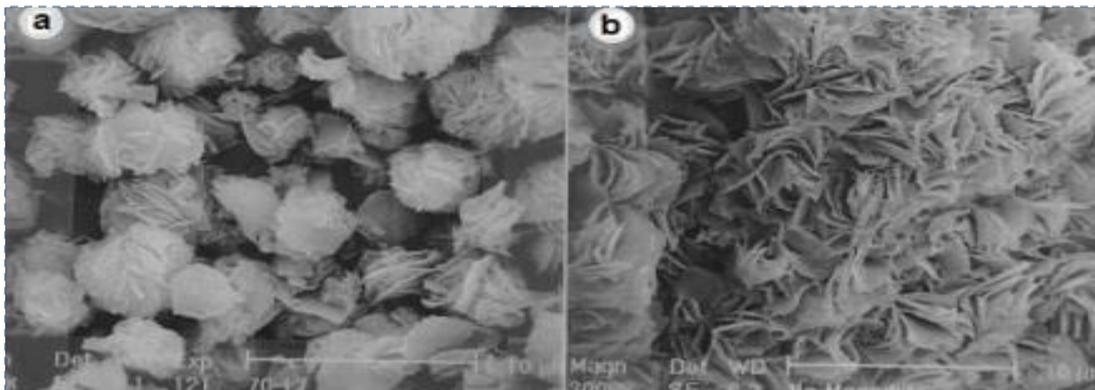


Figure 11: Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage [42]

I.9.3 Spectroscopie infrarouge :

En plus des vibrations internes et externes des tétraèdres SiO_4 communes à tous les polysilicates de cette famille, la magadiite se distingue par la présence de trois bandes de vibrations spécifiques à 620, 580 et 540 cm^{-1} , attribuées aux vibrations des doubles cycles à six tétraèdres [43]. Un spectre infrarouge type de la magadiite-Na a été donné par Kosuge et Tsunashima [43].

I.10 Application des phyllosilicates lamellaires :

La synthèse des phyllosilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines tels que : pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs et processus de séparation des gaz [44].

I.10.1 Application environnementale :

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests ou des accidents nucléaires, (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets de déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires. Ainsi durant les dernières décennies de nombreux nouveaux composés organique-inorganiques à base de matériaux en feuillets argileux et silicates ont été mis au point pour la réduction des polluants tels que les métaux lourds [45], les dioxines et les composés aromatiques.[46]

Généralités sur les colorants :

I.1. Définition:

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou Synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement les supports. Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. [47]

Tous les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique et qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués).

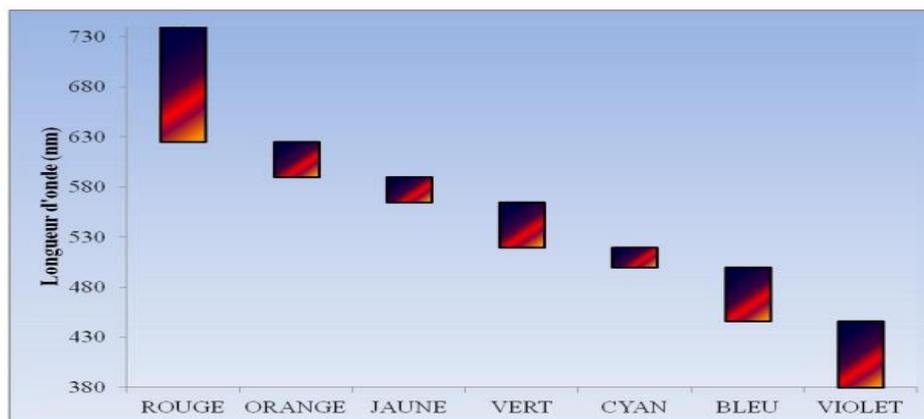


Figure 12 : Domaines d'absorption des quelques couleurs

Ils comprennent deux composantes principales:

- les chromophores, responsables de la production de la couleur ;
- les auxochromes sont des groupements ionisables de types $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ et SO_3H qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat. [48]

I.1.1 Groupe chromophore :

Désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées [49].

I.1.2 Groupementsauxochromes :

Ce sont des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisagé ; pour qu'une matière organique soit un colorant il faut que sa molécule comporte certains groupements fonctionnels appelés « auxochromes » ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{SH}$) ; dont le rôle est de Déplacer la longueur d'onde et de rendre la coloration plus visible [50]. On distingue deux grandes familles des colorants :

- Les colorants naturels (extrait de minérales ou organique).
- Les colorants issus de la synthèse chimique (Naphtalène).

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 ci-après.

Tableau 6 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [51]

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Metoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br
Ethényl C=C	Chlore -Cl

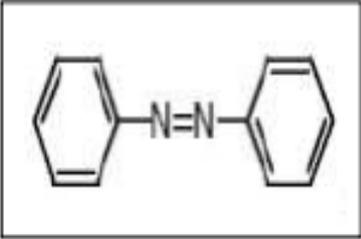
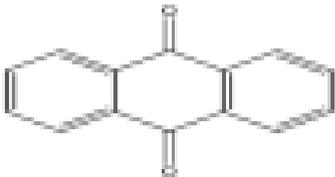
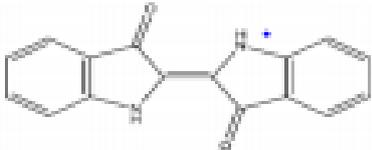
I.2. Classification des colorants :

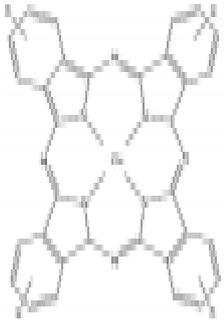
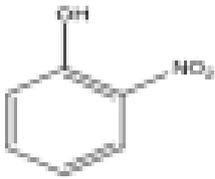
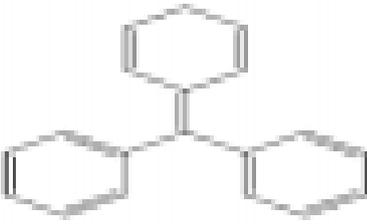
Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

I.2.1 Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau 7)[51].

Tableau 7 : Classification chimique des colorants [52]

Colorants	Utilisations	Structures
<p>Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).</p>	Teinture des fibres cellulosiques.	
<p>Anthraquinoniques: Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂.</p>	Teinture de textile	
<p>Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
<p>Thiazines : Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Textile, • Médecine, • Pharmacie, • Peinture, 	

<p>Xanthines : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>	<p>Teinture de textile - fongicide.</p>	
<p>Phthalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Colorants • Pigments 	
<p>Nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Coloration de papier 	
<p>Triphénylméthanes : Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Colorants textile, • Indicateur de pH. 	

ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.		
---	--	--

I.2.2 Classification selon le domaine d'application :

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

I.2.2.1 Colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). [53]

I.2.2.2 Colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques. Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres [54]. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.

I.2.2.3 Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables [54] à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques.

I.2.2.4. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [55]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements aminés des fibres textiles.

I.2.2.5 Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau [54]. En phase de disparaitre dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [55].

I.2.2.6 Les colorants à mordants :

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

I.2.2.7. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [54]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

I.3. Colorant étudié:

I.3.1. Le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium. Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$. Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages du bleu de méthylène, en voici quelques-uns [56] : un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;

- Il accélère la réduction des méthémoglobines;
- Un antiseptique, un antirhumatismal;
- Coloration du coton, bois, soie et papier;
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers
- Intenses; un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique;
- ... etc.

I.3.2. Toxicité du bleu de méthylène :

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

tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [57]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue,

Confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.4. Molécule organique utilisé (Propyltriphenylphosphonium bromide) :

Le groupe Propyl du composé du titre, $C_{21}H_{22}BrP$, est dans la conformation étendue. Les anneaux phényle sont dans la configuration d'hélice habituellement trouvée dans cette famille de composés de triphénylphosphonium.

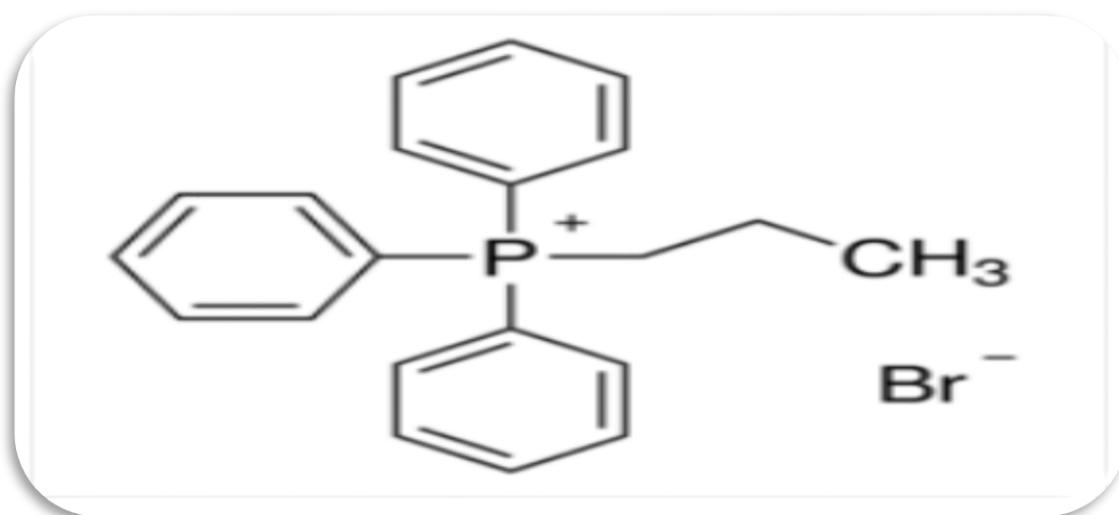


Figure13: Structure de Propyltriphenylphosphonium bromide.

Tableau 8: propriétés de Propyltriphenylphosphonium bromide

Composé	Propyltriphenylphosphonium bromide
Formule linéaire	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$
Masse moléculaire	385.285 g/mol
Assay	98%
MP	235-238 °C (lit).

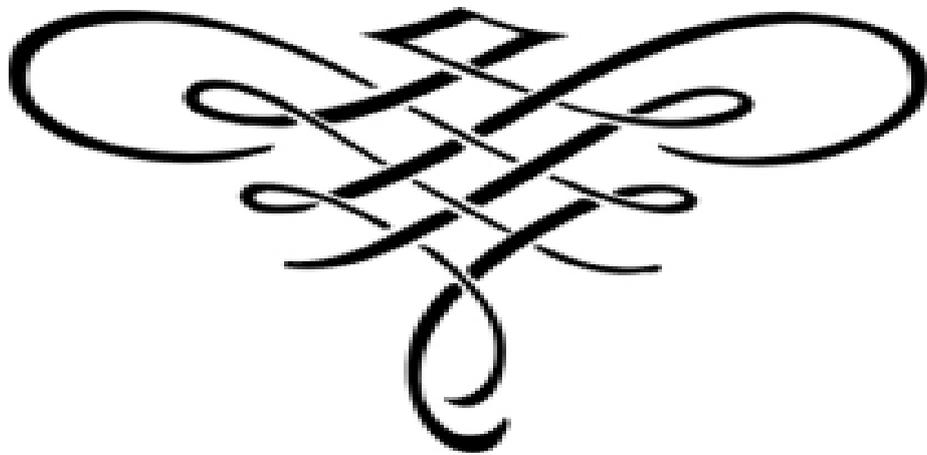
I.5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les colorants en générale, plus précisément sur le bleu de méthylène, et les techniques de traitement qui sont dans notre travail son adsorption par un matériau microporeux intercalé par une molécule organique. Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs domaines tels que la médecine comme antiseptique, la chimie comme indicateur, la biologie comme colorant vital. Comme la majorité des colorants synthétiques, le bleu de méthylène a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. Et aussi dans ce chapitre nous avons présenté les différentes isothermes d'adsorption et Les grands types d'adsorbants (physique).

Chapitre-II-

L'eau et

l'environnement



II.1 Introduction:

L'eau est l'élément essentiel à la vie, il représente un pourcentage très important dans la constitution de tous les êtres vivants. Sans cette matière simple et complexe en même temps la vie sur terre n'aurait jamais existé donc c'est un élément noble que l'on doit protéger pour les générations futures, et pour cela la technologie moderne nous a permis la conception des stations de traitement des eaux de surface pour pallier aux problèmes de pollution qui menacent la potabilité de l'eau qui a été préservé pendant des siècles. Il existe différentes méthodes utilisées pour traiter les eaux usées industrielles contenant des colorants organiques et l'une des méthodes les plus efficaces de traitement des eaux usées est l'adsorption, qui se caractérise par la simplicité d'utilisation, peu coûteuse.

II.2 Les colorants et leurs impacts environnementaux :

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

➤ **Sur l'environnement:**

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

- L'eutrophisation, liée à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse, dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes, dû à la prolifération anarchique des plantes aquatiques ayant consommées les eaux colorées.

- La bioaccumulation, qui traduit l'absorption des substances chimiques, présentes dans l'environnement, et leur concentration dans certains tissus par les organismes vivants. A une certaine concentration, ces substances deviennent nocives pour les organismes.

La sous-oxygénation, causée par des apports de charges importantes de matière organique au milieu via des rejets ponctuels. Alors, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [58]

➤ **Les impacts dangereux sur la santé:**

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

- Etre mutagènes.
- Etre Gino toxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.

- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale. [58]

II.3. L'adsorption:

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

II.3. 1. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [59].

II.3. 2. Type d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la Physisorption et la chimisorption

II.3. 2. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât 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. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [60]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [61,62]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

II.3. 2. 2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. LesLes molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [61,62]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [63.64]. La physisorption

est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau (9)

Tableau 9 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Paramètre	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison adsorbant – adsorbé	Vander Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches Adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbé.
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente, en particulier en dessous de la température d'activation.

II.4 Mécanisme d'adsorption d'un colorant :

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant optimale dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [65].

La figure (14) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

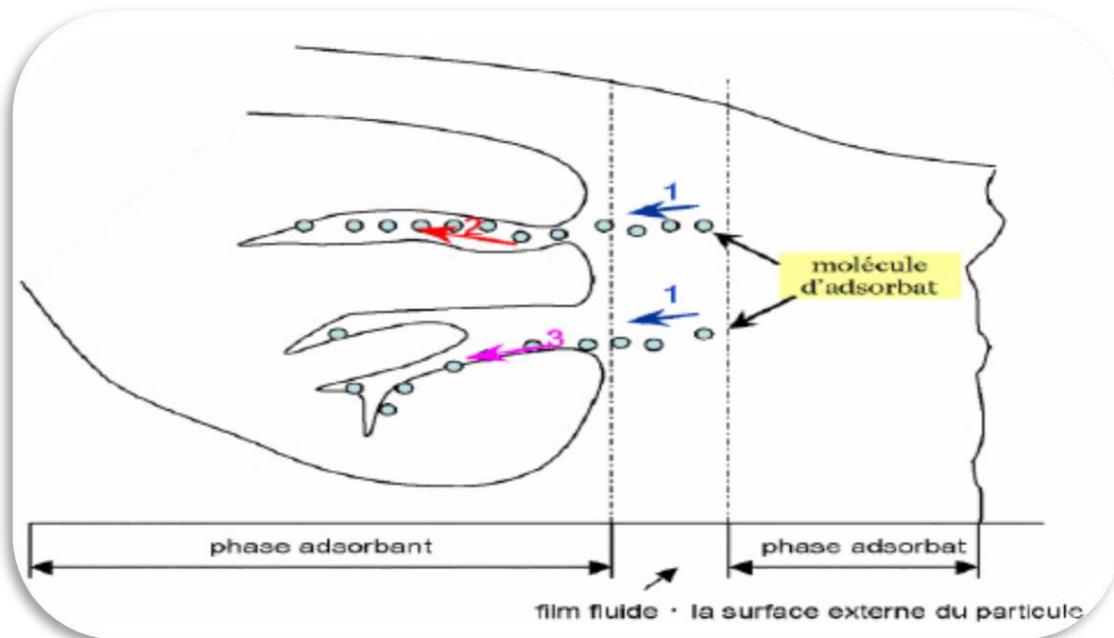


Figure 14: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant [66].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant figure (I.1), fait intervenir les étapes suivantes: [66]

* **1^{ère} étape (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. [67]

* **2^{ème} étape (Diffusion interne)** : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de la concentration du soluté. [67]

* **3^{ème} étape (Diffusion de la surface)** : au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. [67]

II.5. Modèles d'isothermes :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre

d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. [67] Les modèles les plus répandus sont décrits dans les paragraphes suivants :

II.5.1 Isotherme de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ; C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ✚ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✚ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✚ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres
- ✚ Espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. [68] L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{c_e}{q_e} = \left[\frac{1}{K_L * c_e} \right] + \left(\frac{c_e}{q_{\max}} \right) \dots\dots\dots 1.1$$

Où :

c_e : (mg /L) est la concentration à l'équilibre,

q_e : (mg /g) est la quantité adsorbée à l'équilibre,

q_{\max} : (mg /g) est la quantité maximale adsorbée,

K_L : (L /mg) est la constante de Langmuir.

Le tracer de $1/q_e$ en fonction de $1/c_e$ permet de déterminer K_L et q_e .

II.5.2. Isotherme de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. [69] Elle se présente sous la forme

$$q_e = K_f * c_e^{1/n} \dots\dots\dots 2.1$$

Où :

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

C_e : concentration à l'équilibre en mg/l ;

KF et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\text{Log } (q_e) = \text{Log } (K_f) + (1/n) \text{Log } (C_e) \quad \text{..... 2.2}$$

En traçant $\text{Log } (q_e)$ en fonction de $\text{Log } (C_e)$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } (K_f)$.

La valeur de $1/n$ donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat. Une valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable.

II.6. Étude de la cinétique :

1) Modèles de pseudo-premier-ordre (PPO) :

Le modèle de cinétique de pseudo-premier-ordre est exprimé comme suite [70] :

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad \text{..... 1.1}$$

Où : q_e et q_t : sont respectivement les quantités du colorant en (mg/g) adsorbées à l'équilibre et à l'instant t.

K_1 : le constant de vitesse en (min^{-1}).

En intégrant l'équation (III.1) et en appliquant les conditions initiales (à $t=0$ et $q_t=0$, et à $t=t_e$ et $q_t = q_e$)

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - (K_1/2.303) * t \quad \text{.....1.2}$$

q_e et k_1 sont obtenues en représentant $\text{Log } (q_e - q_t)$ en fonction de t. [70]

2) Modèle du pseudo -second -ordre (PSO) :

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre exprimé comme suit [] :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{.....2.1}$$

K_2 : est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

En intégrant et appliquant les conditions (à $t = 0$, $q_t = 0$ et à $t = t_e$, $q_t = q_e$), l'équation 3.3 prend la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \left(\frac{t}{q_e} \right) \quad \dots\dots 2.2$$

q_e et k_2 sont obtenues en représentant t/q_t en fonction de t . [70]

II.7. Les grands types d'adsorbants « physiques » :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

II.7.1. Les Charbons actifs :

Le charbon actif décrit une famille d'adsorbants carbonés à structure cristalline avec une porosité très développée en interne. Une grande variété de produits de charbons actifs présente des caractéristiques différentes, en fonction de la matière de départ (animale ou végétale) et de la technique d'activation utilisée pour leur fabrication. Il est trouvé sous forme de poudre ou de granulés de faible volume, criblé de pores pour augmenter et obtenir une très grande surface disponible pour l'adsorption ou assimilation par réactions chimiques. Et son utilisation permet l'élimination du chlore, des odeurs, des couleurs, des résidus médicamenteux ainsi que l'absorption des substances polluantes provenant de la transformation des matières organiques. [71]

II.7.2 Les zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale ($AlO_2M_nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de $10^{10} V \cdot m^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [72].

II.7.3. Les alumines activées :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative

$\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [72].

II.7.4 Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [72].

II.7.5 Les argiles activées :

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [72]

II.8. Cycle de l'eau:

La vapeur d'eau constitue la forme à partir de laquelle s'effectue le cycle de ce composé (*Fig 15*) Pourtant la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère est dérisoire, si elle était condensée, elle occuperait une hauteur moyenne à peine 3cm à la surface de la terre. Le déplacement des masses d'air chargées de vapeur d'eau assure la distribution des précipitations. Leur refroidissement ramène l'eau à la surface sous la forme de pluie, neige ou grêle. Cependant la majorité des précipitations retombent sur l'océan, et seulement 22,8 % atteignent la surface des continents qui occupent pourtant 29% de la surface totale de la planète. A la surface des continents, l'eau subit trois phénomènes différents: L'évaporation et l'évapotranspiration par les plantes, ce dernier phénomène est très important : une forêt pouvant dégager dans l'air de 20 à 50t d'eau par hectare et par jour selon les conditions météorologiques locales et la nature du sol. L'infiltration est un autre phénomène très important car c'est d'elle que dépend la réhydratation des sols et l'approvisionnement des nappes phréatiques, des rivières souterraines et des résurgences. Enfin, le ruissellement assure l'alimentation des cours d'eau et donc boucle le cycle par retour des fleuves à l'océan [73].

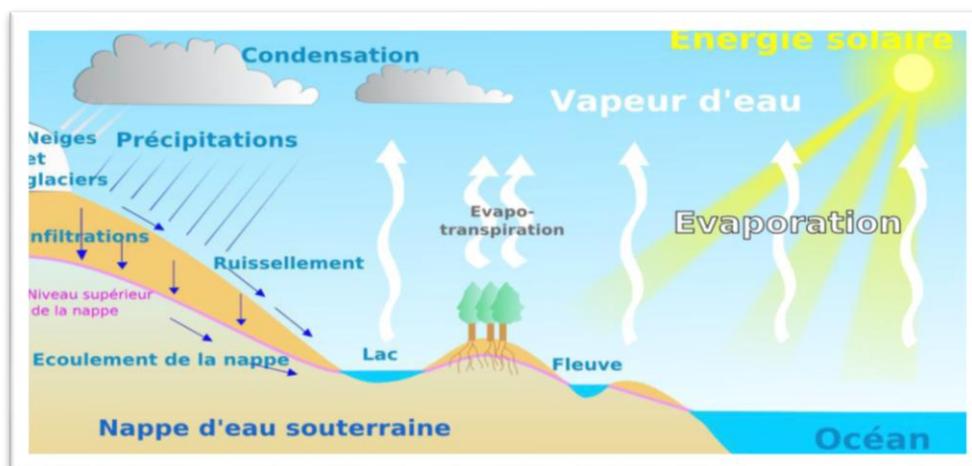


Figure 15 : Cycle de l'eau [73].

II.9. Sources en eau :

II.9.1. Eaux de surface:

Elles proviennent surtout des pluies et sont constituées d'un mélange d'eau de ruissellement et L'eau souterraine qui alimentent les vallées, les barrages et les lacs [74].

Les eaux de surface sont plus fréquemment contaminées (barrage, rivières), elles nécessitent des traitements ainsi que des infrastructures pour le transport jusqu'aux agglomérations .Ce sont des eaux qui se caractérisent par une forte charge en impuretés et par une pollution biologique et surtout chimique. La pollution est due surtout aux rejets dans le milieu naturel de grandes quantités d'eaux usées brutes et souvent chargées en polluants toxiques [75].

Les eaux de surface sont globalement les eaux des rivières, des lacs, des oueds, des Pluies et des mers.

II.9.2.Eaux de rivière:

La qualité de l'eau est soumise aux influences des pluies, à la nature géologique du bassin Hydraulique, aux conditions d'évaporation et aux changements saisonniers de débit.

Les analyses montrent que l'eau des rivières ne peut être consommée sans risque. Elle est surtout contaminée par les égouts, mais parfois aussi par les eaux de ruissellement qui entraînent des souillures [76].

II.9.3. Eaux de mers:

Les eaux de mer sont une source d'eau brute qu'on n'utilise que lorsqu'il n'y a pas moyen des 'approvisionnes en eau douce les eaux de mer sont caractérisées par leurs concentration

en sels dissous c'est ce qu'on appelle leur salinité La salinité de la plupart des eaux de mer varie 33000 à 37000 mg/l et même plus ou moins 35mg/l.

II.9.4.Eaux de lacs:

On peut considérer un lac comme un bassin de décantation dont la période de rétention est longue la turbidité de l'eau est donc faible la contamination bactérienne habituellement peu importante . Les caractéristiques des eaux varient très lentement du cours de l'année.

II.9.5. Eaux d'Oueds:

Un Oued est un cours d'eau qui s'assèche à certaines périodes de l'année dans les régions arides et semi arides; ses eaux sont chargées pendant les crues [77].

II.9.6. Eaux de pluie:

Les eaux de pluie sont des eaux de bonnes qualités pour l'alimentation humaine ; elles sont saturées d'oxygène et d'azote et ne contiennent aucun sel dissous, comme les sels de magnésium et de calcium elles sont donc très douces.

Dans des régions industrialisées ; les eaux de pluie peuvent être contaminées par des poussières atmosphériques

II.9.7. Eaux souterraines:

Les eaux souterraines longtemps considérées comme pures et protégées par le sol contre les diverses activités humaines, sont de nos jours souvent touchées par l'infiltration de multiples polluants à haut risque dont les plus répandus sont les nitrates et les pesticides .

L'eau d'une nappe souterraine a une composition généralement plus stable et riche en sels minéraux . Son exploitation nécessite la mise en place de systèmes de captage et des équipements hydrauliques de distribution (pompes) qui sont souvent importants. La porosité et la structure du terrain déterminent le type de nappe et le mode de circulation souterraine . Une nappe peut être libre, elle est alors alimentée directement par l'infiltration des eaux de ruissellement .

Une nappe peut être captive, elle est alors séparée de la surface de sol par une couche imperméable et maintenue en pression par une couche moins perméable que la formation qui la contient .

Un cas particulier est présenté par les nappes alluviales: ce sont les nappes situées dans les terrains alluvionnaires sur lesquels circule un cours d'eau [78].

II.10. La pollution:

La contamination et la pollution se rapportent toute les deux à la présence des produits chimiques dans l'environnement. La contamination se réfère à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus hautes que la normale, mais non assez pour causer des dégâts biologiques ou écologiques [79].

Cependant le verbe Polluer est dérivé du latin *polluere*; de faute ou de corruption. De ce fait le sens le plus commun est de faire quelque chose d'impropre ou nuisible pour les êtres vivants, en particulier par l'ajout des déchets ou des eaux usées [80].

Les polluants peuvent être également caractérisés par leur classes chimiques ou physiques, par leur utilisations, par leur sources industrielles, par la forme ou ils sont susceptibles d'être présents (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), par les organes qu'ils attaquent ou leur effets sur la santé , par les lois qui contrôlent leur utilisations et par leur formes de présences causant problème a l'échelle local, régional ou mondial. Tous ces systèmes de catégorisation sont valides mais aucun n'est sans défauts [81].

II.11. La toxicité des polluants et les risques sanitaires lies:

Dans le contexte de l'évaluation des risques des polluants, le but ultime de compréhension, de prédiction est la prévention des effets néfastes des polluants sur les écosystèmes.

II.11.1. La toxicologie environnementale

La toxicologie environnementale est l'étude qualitative et quantitative de concentrations polluantes qui dépasse la norme à des effets indésirables ou des effets toxiques des contaminants et d'autres matériaux d'origine anthropique sur les organismes vivant. [82].

La toxicologie implique l'exposition d'un organisme ou un système biologique à un facteur de stress afin de déterminer toute réponse (par exemple, la toxicité) et / ou, dans le cas d'un produit chimique, l'absorption de cette substance par les tissus biologiques (bioaccumulation). La toxicologie est un vaste domaine de rodage de la biochimie, l'histologie, la pharmacologie, la pathologique et de nombreuses autres disciplines [83].

II.11.2. La toxicité des métaux lourds

L'exposition aux métaux lourds est potentiellement dangereux, en particulier les composés métalliques qui n'ont aucun rôle physiologique dans le métabolisme cellulaire. L'ingestion des métaux par l'eau ou des aliments peut modifier le métabolisme d'autres éléments essentiels tels que Cd, Pb, Zn, Cu, Fe et Se....etc. [84].

II.12. Types de pollutions:

1. Pollution de l'air
2. Pollution des sols
3. Pollution de l'eau

II.12.1 Pollution des eaux :

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute un des aspects les plus inquiétants de la crise globale de l'environnement. En effet, à la différence de divers phénomènes de pollution qui ne constituent qu'une menace potentielle susceptible d'affecter à l'avenir les activités humaines, la crise de l'eau sévit déjà depuis longtemps et avec une gravité sans cesse accrue, affectant aussi bien les pays industrialisés que ceux du tiers monde [85].

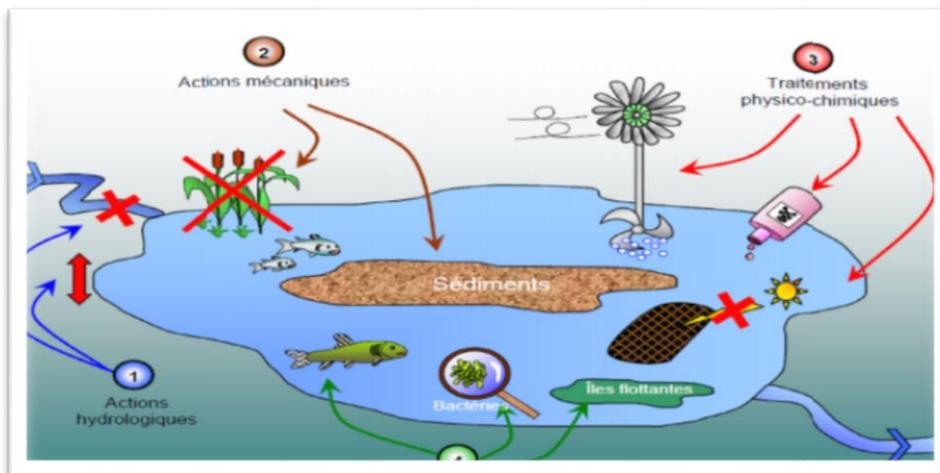


Figure 16 : Pollution de l'eau [86].

II.12.1.1 Types de pollution d'eau :

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

II.12.1.1.1 Pollution physique:

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique, il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variées dans l'eau; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau

elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau).

La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due à la température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz [87].

II.12.1.1.2 Pollution chimique:

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple: les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses. Ainsi résulte de la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut-être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire).

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories: Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques. [87]

II.12.1.1.3. Pollution biologique

Un grand nombre de micro-organismes peut proliférer dans l'eau qui sert l'habitat naturel ou comme un simple moyen de transport pour ces microorganismes. L'importance de la pollution de l'eau dépend également des conditions d'hygiène, des populations, mais aussi des caractéristiques écologiques et épidémiologiques. Les principaux organismes pathogènes qui se multiplient dans l'eau sont: les bactéries, les virus, les parasites et les champignons, on parle ainsi de la pollution bactérienne, virale ou parasitaire. [87]

II.12.2 Conséquences écologiques de la pollution des eaux

Le rejet d'un affluent urbain pollué par des matières organiques fermentescibles constitue la cause la plus répandue et prépondérante de dégradation de la qualité des eaux de surface. Un rejet d'égout induit une dégradation considérable tant de la qualité physico-chimique des eaux que de la biocénose aquatique, ce rejet se manifeste en effet sur le plan écologique par l'apparition d'espèces bio-indicatrices positives de pollution et par l'élimination des populations des espèces bio-indicatrices négatives [88].

II.13. Traitement des eaux:

L'eau destinée à la distribution publique doit être traitée pour éliminer les pathogènes responsables des maladies, et éliminer ou y diminuer jusqu'à une teneur non dangereuse toutes substances nocives qui pourraient s'y trouver [89].

II.14. Objectif du traitement:

Le traitement doit être ajusté à la composition chimique de l'eau captée. Il varie donc d'un site à l'autre. Si, pour certaines eaux, un traitement partiel ou simple tel que la filtration rapide et la désinfections des eaux suffit, d'autres nécessitent un traitement complet plus ou moins complexe, voire des traitements spécifiques afin d'éliminer les polluants particuliers. Pour définir les objectifs d'un traitement, deux paramètres s'imposent [90].

1. Connaissance de l'eau à traiter

- analyses complètes sur échantillons représentatifs ;
- méthodes d'analyses ;
- méthodes de prélèvements ;
- variations annuelles des caractéristiques de l'eau à traiter avec la connaissance de maxima et minima [90].

2. Définition des objectifs exacts du traitement:

Ceux-ci peuvent être répartis en trois groupes :

1-la santé publique, qui implique que l'eau distribuée ne doit apporter aux consommateurs ni substances toxiques (organiques ou minérales), ni organismes pathogènes. Elle doit donc répondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques [90].

2-l'agrément du consommateur, qui est différent du premier point car une eau peut être agréable à boire tout en étant dangereuse (source polluée...) il s'agit des qualités organoleptiques.

3-la protection du réseau de distribution, et aussi des installations des usagers (robinetterie, chauffe-eau...) contre l'entartrage et/ou corrosion. Dans tous les pays, ces objectifs se traduisent par une réglementation officielle. Cette dernière est fonction de critères de santé publique, du degré de développement du pays considéré et des progrès de la technologie.ondre aux normes physico-chimiques et bactériologiques [90].

II.14.1 Types de traitements:

- Traitements physiques.

- Traitements chimique.
- Traitement biologique.

II.14.1.1 Traitements physiques :

Les traitements physiques sont nombreux par la filtration, la décantation, la coagulation, et la floculation et la Filtration:

On distingue deux types de filtration:

- ✓ **La filtration de surface :** est une filtration dans laquelle la maille du réseau poreux est de taille inférieure à la taille des particules à retenir, il y a donc accumulation de déchets en surface.
- ✓ **La filtration en profondeur:** fait appel à des phénomènes physiques plus subtils. Sans ce procédé, la dimension de la maille de la substance poreuse est supérieure à celle des particules qui s'y trouvent retenues. Il y a donc encrassement interne de la substance poreuse [89].

- **La décantation:**

Elle a pour principe d'éliminer les particules en suspension par le phénomène de gravité. La vitesse de décantation est fonction de la vitesse de chute des particules, Elle même dépend de divers paramètres dans la taille et la diversité des particules. Elle peut accélérer par centrifugation [91].

- **La coagulation :**

Le principe consiste à annuler les charges électriques des particules qui maintenant la suspension à l'état colloïdal par addition de sels minéraux cationiques ou de poly-électriques organiques. Les particules perdent leurs charges électriques. Il en résulte une coagulation des particules qui s'agrègent, c'est la fluctuation suivie de la décantation [92, 93].

II.14.1.2 Traitements chimique :

Les traitements chimiques ont pour objectifs de transformer certains produits réputés polluants en d'autres produits moins polluants, ou encore en d'autres produits tout aussi polluants mais d'élimination plus facile [94].

Il existe beaucoup de procédés chimiques, parmi les plus utilisés on distingue:

II.14.1.2.1 La neutralisation :

C'est l'ajustement du pH à la neutralité. Ceci peut se faire par addition de substances acides ou basiques, ainsi que par un mélange effluent acide-effluent alcalin dans la mesure où ce type de mélange ne provoque pas de réaction secondaire nuisibles [95].

II.14.1.2.2 L'oxydoréduction :

Les réactions d'oxydoréduction sont intéressantes dans la mesure où elles permettent la formation de composés non toxiques ou facilement séparables sous forme de gaz de précipitation. Exemple: par oxydation des cyanures en cyanates et même en CO₂ [94].

II.14.1.3 Traitement biologique :

La lutte biologique est essentiellement utilisée pour le traitement des eaux usées d'origine organique, en particulier le traitement de la pollution urbaine [96].

Le traitement est basé sur la croissance des microorganismes (notamment les bactéries) qui dépend des matières organiques biodégradables. Les bactéries utilisées exigent un apport permanent d'oxygène. Les eaux à épurer ruissellent sur un matériau poreux qui sert de support aux bactéries, il se forme ainsi un film de bactérie au niveau duquel s'opère l'assimilation des substances indésirables contenues dans l'eau [94,97].

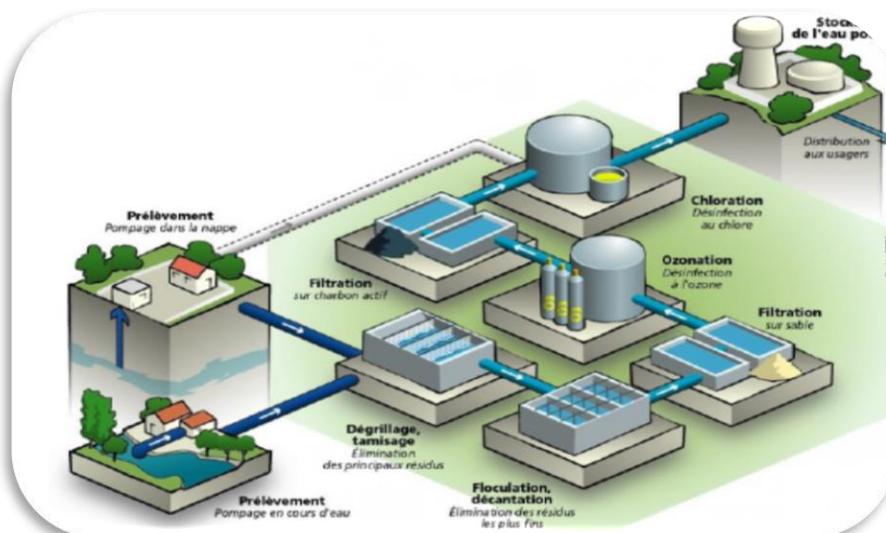
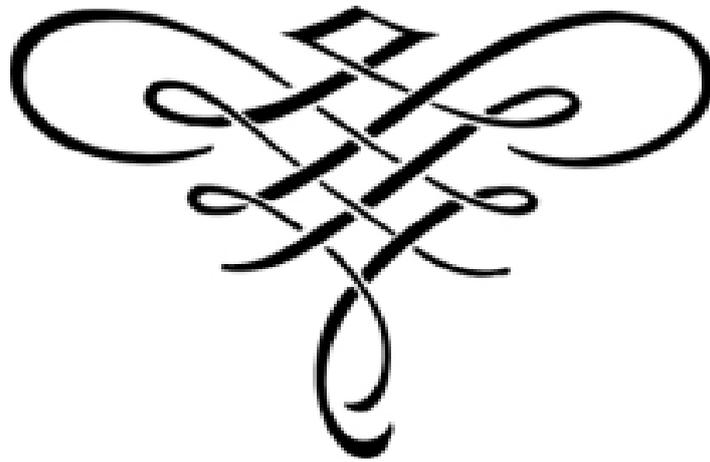


Figure 17 : schéma de traitement des eaux potables[98].

Chapitre III : **Matériels et** **méthodes**



III.1. Introduction :

Dans le présent travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur matériaux microporeux intercalés par une molécule organique.

Nous devons préparer le matériau microporeux Magadiite et mélangée avec (citiyletrimethyl ammonium Brome $C_{10}TMA.Br$) nous obtenons de matériau gonflé et mélangée avec du Tétra méthyle ortho silicate (TEOS) puis mélange avec une matière organique.

Élimination des colorantes différentes optimisations paramètres expérimentaux ont été analysés : masse d'adsorbant, temps d'agitation, pH, concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur matériaux microporeux (Magadiite) intercalés par une molécule organique. Dépend de ces derniers paramètres que nous avons mentionnés. La capacité d'adsorption de Magadiite intercalés par une molécule organique à été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich.

III.2. Matériels :

III.2.1. Préambule :

- Le port de la blouse est obligatoire.
- Des gants et du masque lors d'utilisation des produits chimiques est obligatoire.

III.2.2. Les réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés pour synthèse de magadiite intercalés par une molécule organique est :

- L'hydroxyde de sodium NaOH (98%) ;
- Solution colloïdal. Ludox 40% (40% SiO_2 60% H_2O) ;
- Hydroxyde d'ammonium NH_4OH (32%) ;
- Ethanol C_2H_5OH (96%) ;
- Eau distillée ;
- Citiyletrimethyl ammonium Brome ($C_{10}TMA.Br$).
- Tétra méthyle ortho silicate ($Si(O-C_2H_5)_4$).
- Propyltriphenylphosphoniumbromide.

III.3. Les protocoles de synthèses :

La procédure de synthèse se résume selon les protocoles suivants:

- Protocole de synthèse de magadiite ou bien matériau brute
- Protocole d'intercalation et pontage.
- Protocole de calcination et matière organique.

III.3.1. Protocole de synthèse de la Magadiite-Na :

Tout d'abord, nous devons préparer la solution alcaline de soude, on ajoutant le selhydroxyde de sodium dans l'eau distillé et on agitant pendant 15 min, après cela et sous l'agitation continue on ajoute la source de silice (LUDOX) avec l'hydroxyde d'ammonium goutte à goutte. Après 5 heures d'homogénéisation à température ambiante, on transfère le mélange réactionnel qui a formé un hydrogel, dans un réacteur en acier chemisé en téflon et on le place dans une étuve chauffée à 150 C° pendant 3 jours.

Finalement, on a obtiendra une poudre blanche.

- **Mûrissement**

Mûrissement consiste à maintenir l'hydrogel sous vive agitation, à température ambiante et durant une période plus ou moins longue (de quelque dizaine de minutes à plusieurs heures). Cette opération permet d'homogénéiser le mélange réactionnel .

- **Cristallisation :**

Après la phase de mûrissement, l'hydrogel est transvasé dans un réacteur en acier chemisé depoly tétra fluor éthylène (PTFE). Celui-ci est ensuite porté à une température appelétempérature de cristallisation, sous pression autogène. La durée de synthèse pendant 3jours .

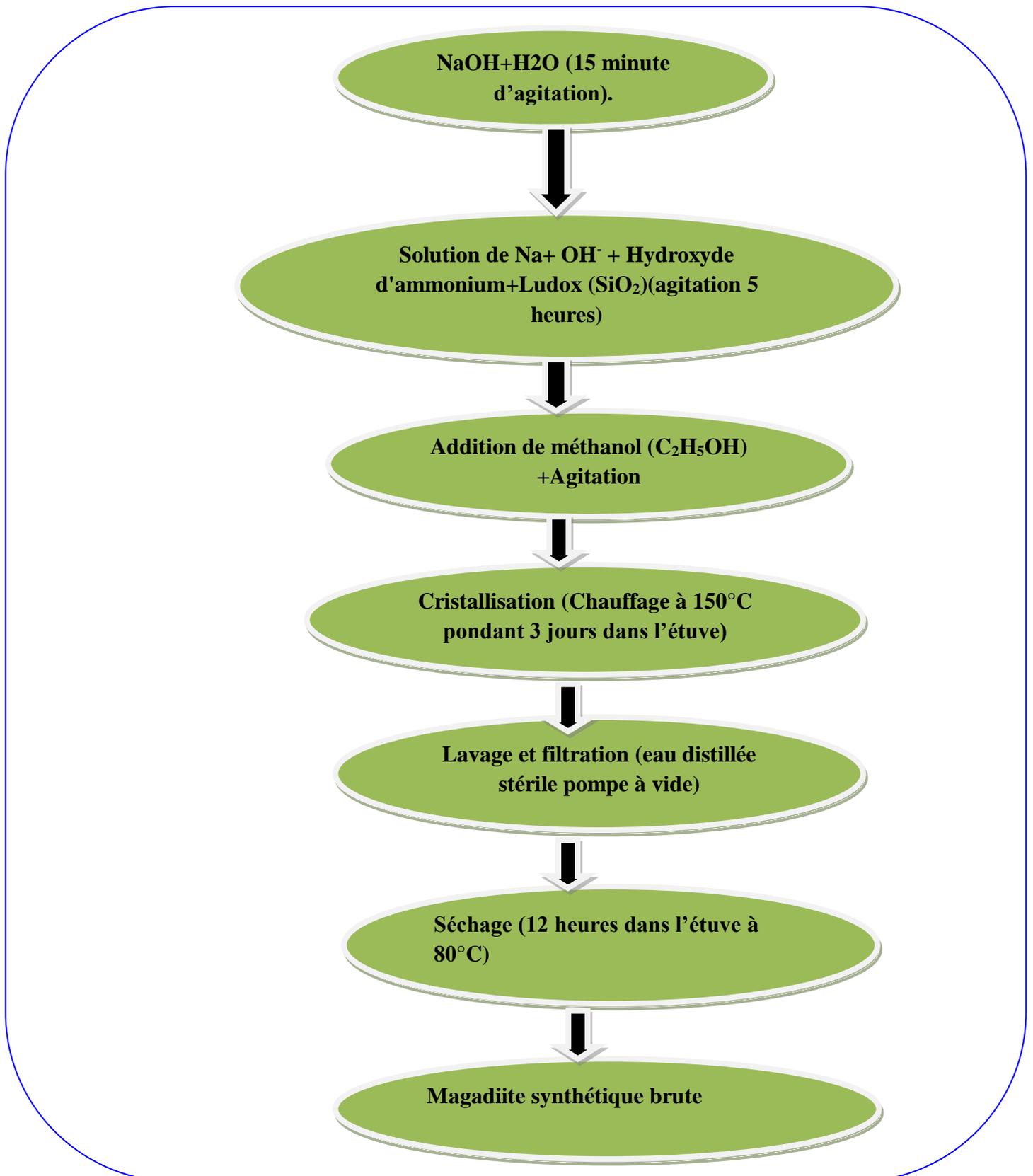


Figure 18 : Procédure de formation du matériau brut (Magadiite).

III.3.2. Protocole d'intercalation et pontage :

La magadiite brute est mélangée avec une solution d'octadécyltriméthylammoniumbromure ($C_{18}TMABr$) sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. On procède à la séparation par centrifugation pendant 15 min ainsi que la séparation par pompe à vide, ainsi que lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toute trace du tensioactif. Après cette opération séchée le produit obtenu pendant 12 heures à $80^{\circ}C$.

Le matériau intercalé obtenu est utilisé avec tétra méthyle Ortho silicate (ThiOS) sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. La séparation du matériau s'effectue par centrifugation pendant 15 min. Le solide est séché à $60^{\circ}C$ pendant 16 heures puis calciné à $500^{\circ}C$ pendant 8 heures.

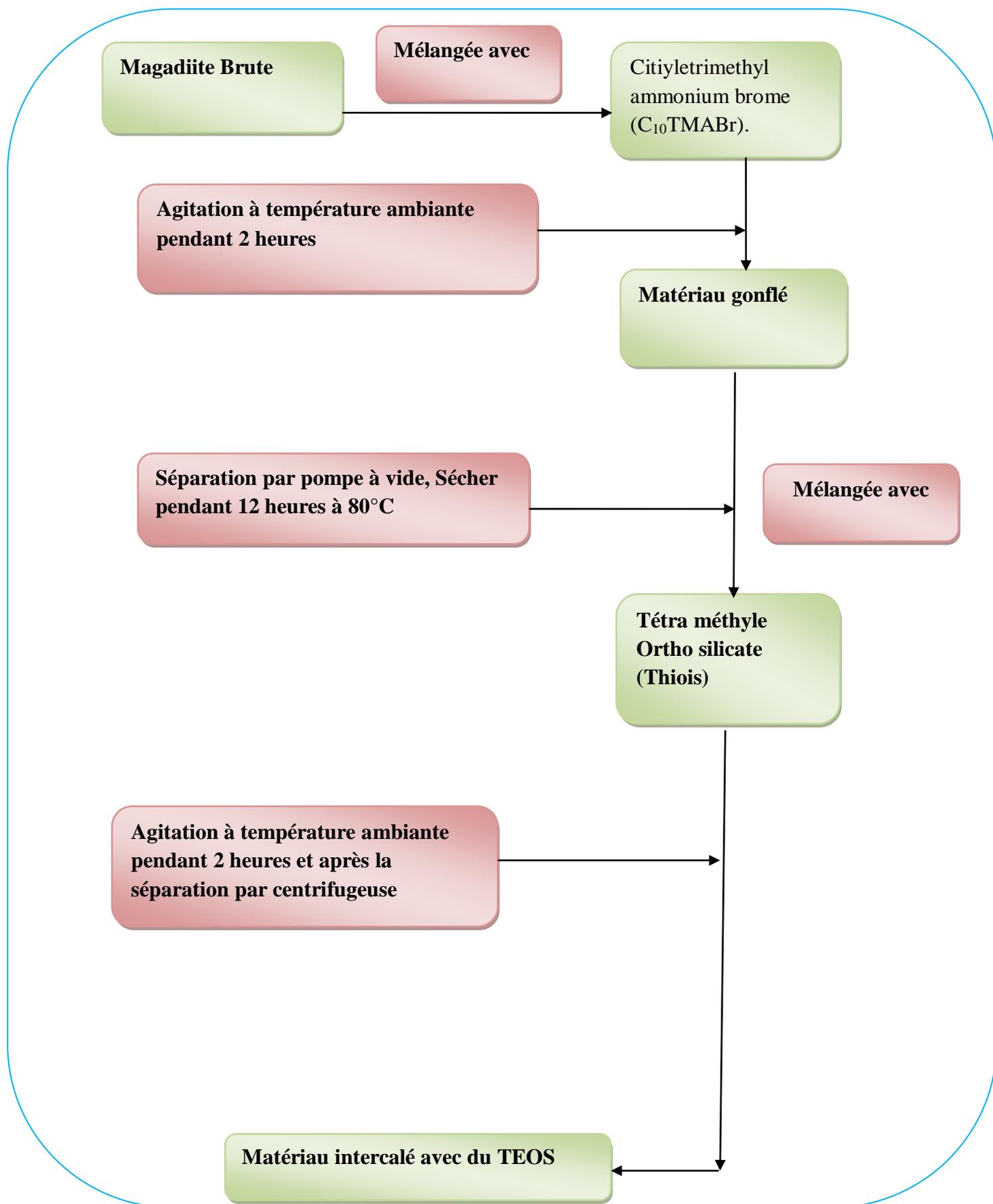


Figure 19 : Procédure d'intercalation et pontage

III.3.3. Protocole de calcination et matière organique :

Après le gonflement (intercalation) de magadiïte et le pontage il faut calciner le matériau obtenu à 500°C pendant 8 heures puis mélanger avec une matière organique, la procédure de calcination selon le schéma suivant :

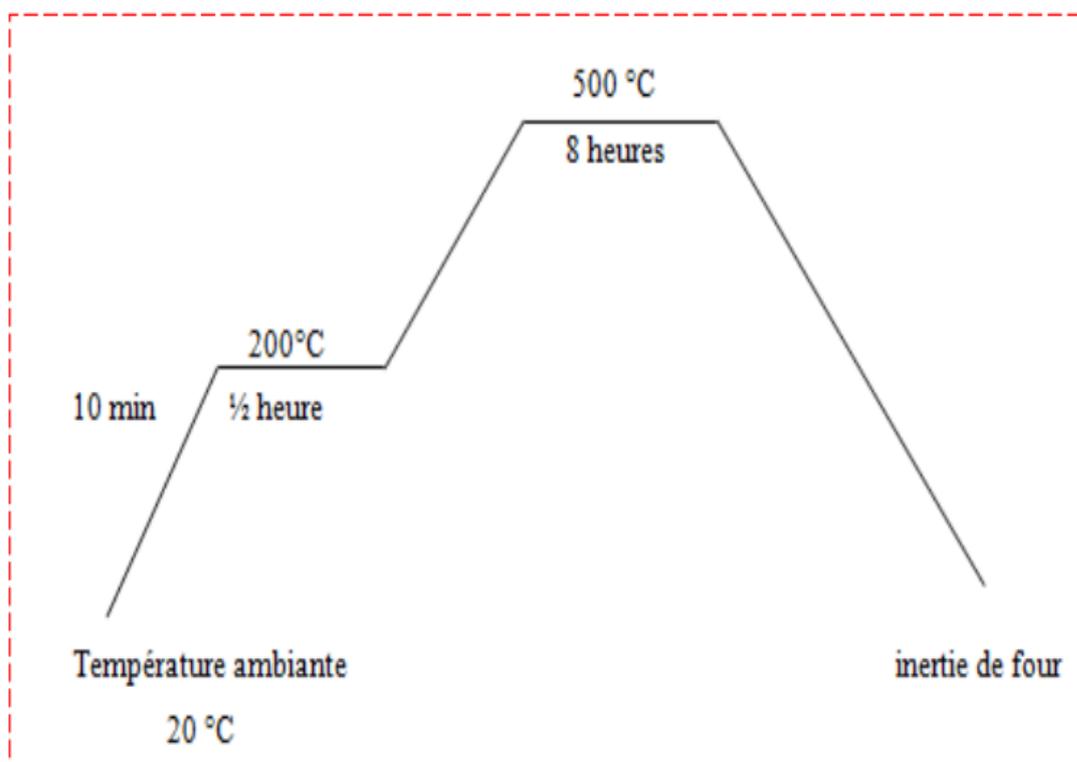


Figure 20 : Profil de calcination.

Après la calcination ajouter Propyltriphenylphosphonium bromide ($C_{21}H_{22}BrP$), et mélanger avec l'éthanol, agitation à température ambiante pendant 1 heure.

Après la séparation par centrifugation entrer le produit dans l'étuve à 80°C pendant une nuit.

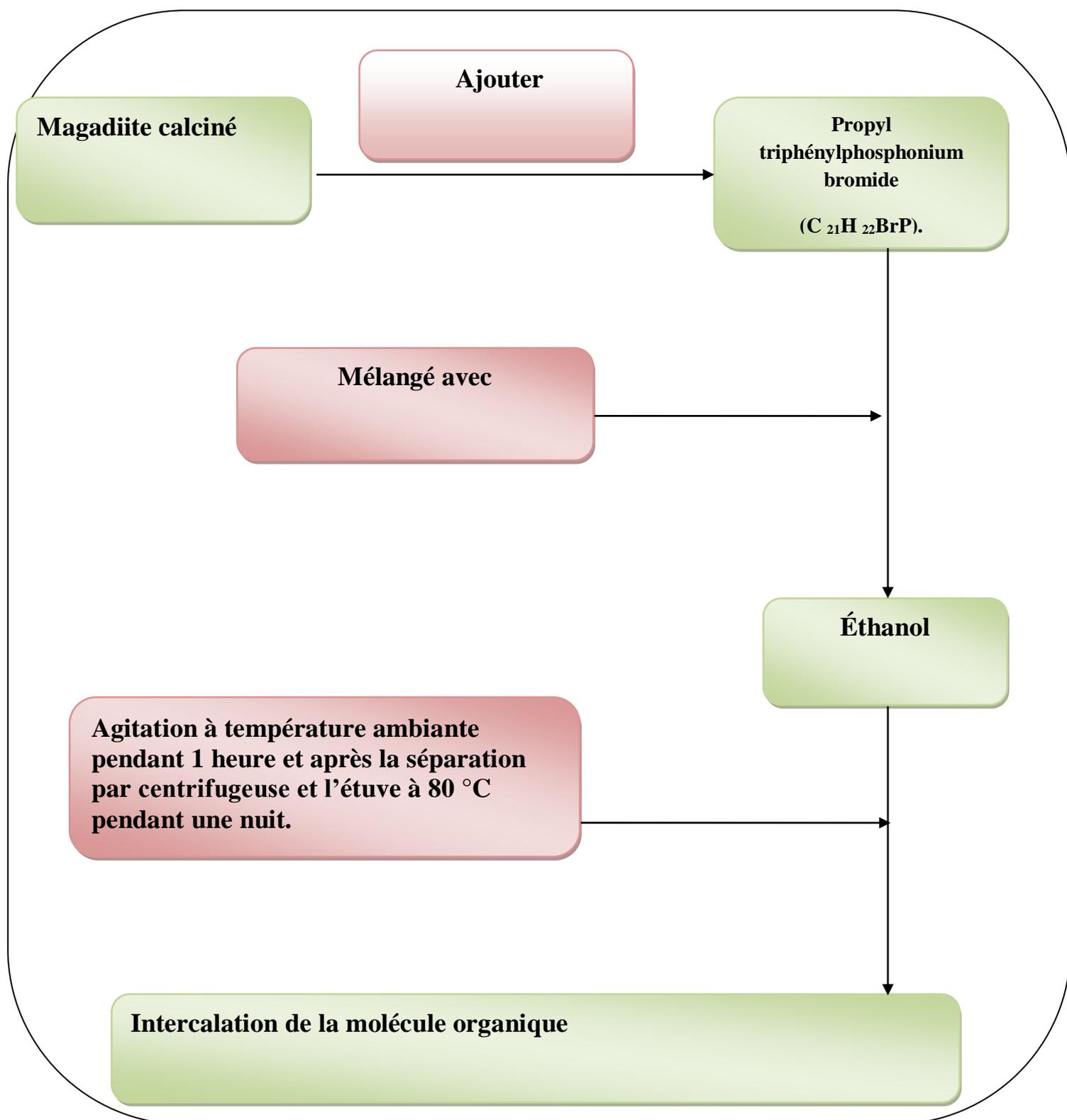


Figure 21 : Procédure d'intercalation de la molécule organique.

III.4. Protocole expérimentale d'élimination de bleu de méthylène :

III.4.1. Les expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch de différents paramètres la masse de matériau le temps d'agitation et pH et la concentration en colorant. Les expériences de l'adsorption ont été exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un volume de 10 ml de solution du colorant bleu de méthylène à $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000rpm pendant 15min. Nous préparons spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance de l'échantillon ($\lambda = 450\text{nm}$). L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée.

III.4.2. Etablissement la courbe d'étalonnage :

Des solutions étalons de BM de concentrations (20, 40, 60, 80, 100) $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ont été préparées et analysées par Spectrophotomètre UV-Visible.

III.4.3. Détermination la masse optimal de matériaux :

Cette étude nous permettra de déterminer la masse optimale nécessaire pour l'élimination maximale de BM. Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 10 ml de solution BM concentration $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, on met une masse de matériaux variables (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) g. Les béchers sont placés sous agitation pendant 30 minutes. Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III.4.4. Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de BM :

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant, nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation. Dans des béchers de 100 ml nous mettons 10 ml d'une solution de BM de concentration $100\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ avec la masse optimale d'adsorbant et mélangeons pour différentes périodes (20, 40, 60, 80, 100) min.

Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III.4.5. Détermination la valeur optimale de pH d'élimination de BM :

Pour cette étude, nous avons besoin de préparer des solutions de pH différents (2, 4, 6, 8, 10) et nous devons utiliser NaOH et HCl pour contrôler le pH et nous le mesurons avec pHmètre. Après nous mettons une masse optimale et sous agitation pendant 80min. Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

III.4.6. L'influence de la concentration initiale en colorant :

La masse optimale de matériaux microporeux (Magadiite) intercalés par une molécule organique ont été ajoutés à 10 ml des plusieurs solutions du bleu de méthylène dont la concentration initiale est de (100, 200, 400, 600, 800, 1000) mg. l⁻¹.

III.5. Conclusion :

Dans ce Chapitre nous avons discuté comment préparer les matériaux microporeux (Magadiite) intercalés par une molécule organique dans un laboratoire, nous avons aussi illustré les techniques de caractérisations de ce matériau. Après, nous avons expliqué le Protocole expérimentale d'élimination de bleu de méthylène, dans lequel nous avons optimisé la masse de matériau et le temps d'agitation et la valeur optimale de pH de solution.

Chapitre IV :

Résultats et discussion



IV.1) Résultats d'éliminations de BM :

IV.1.1) courbe d'étalonnage :

Obtenons les résultats que nous présentons dans le tableau IV-1. La Figure (IV-25) indique une relation linéaire entre absorption et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$.

Tableau N°10 : résultats de la courbe d'étalonnage.

C (g/l)	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
Abs	0.081	0.173	0.296	0.406	0.532

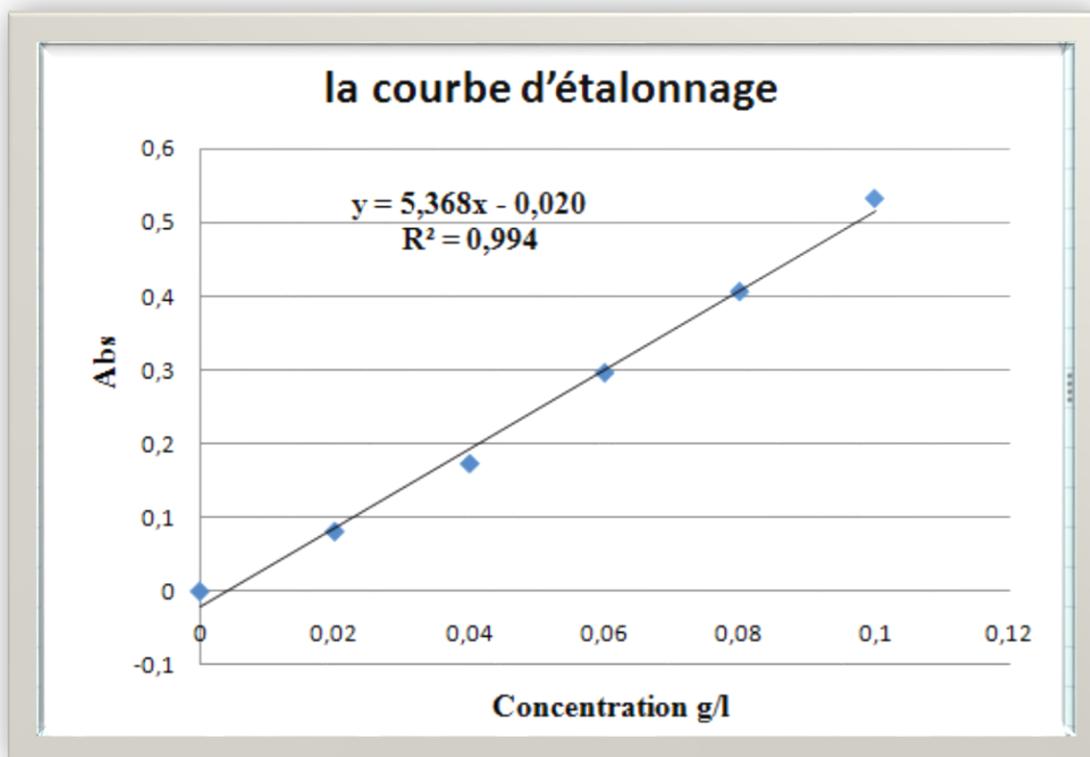


Figure 22 : courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de BM.

IV.1.2) Résultats de déterminations la masse optimal de matériaux :

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV-2 suivant :

Tableau 11 : résultats de détermination la masse optimal de matériaux microporeux intercalé par une molécule organique.

Masse(g)	Ci (g/l)	Abs	Ce (g/l)	Ads%	x/m
0.01	0.1	0.145	0,0307377	69,2622951	0,0692623
0.02	0.1	0.232	0,04694486	53,0551416	0,05305514
0.03	0.1	0.084	0,01937407	80,6259314	0,08062593
0.04	0.1	0.313	0,06203428	37,9657228	0,03796572
0.05	0.1	0.189	0,03893443	61,0655738	0,06106557

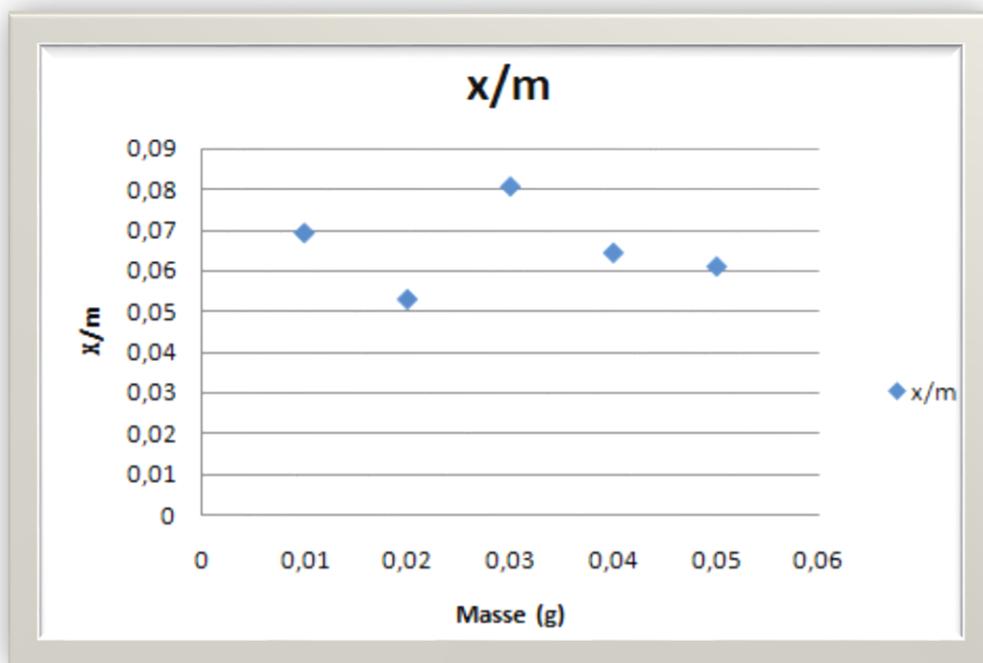


Figure23 : influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de BM.

Après ces résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que la masse optimale est 0.03g.

IV.1.3) Résultats de détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de BM :

Tableau 12: résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de BM.

Temps (min)	Ci (g/l)	Abs	Ce (g/l)	Ads%	x/m
20	0.1	0.062	0,015275708	84,7242921	0,08472429
40	0.1	0.177	0,036698957	63,3010432	0,06330104
60	0.1	0.453	0,088114754	11,8852459	0,01188524
80	0.1	0.058	0,014530551	85,4694486	0,08546944
100	0.1	0.395	0,077309985	22,6900149	0,02269001

Après fixation de la masse optimale de l'adsorbant (0.03g), nous essayons de déterminer le temps optimal d'agitation. Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV-3.

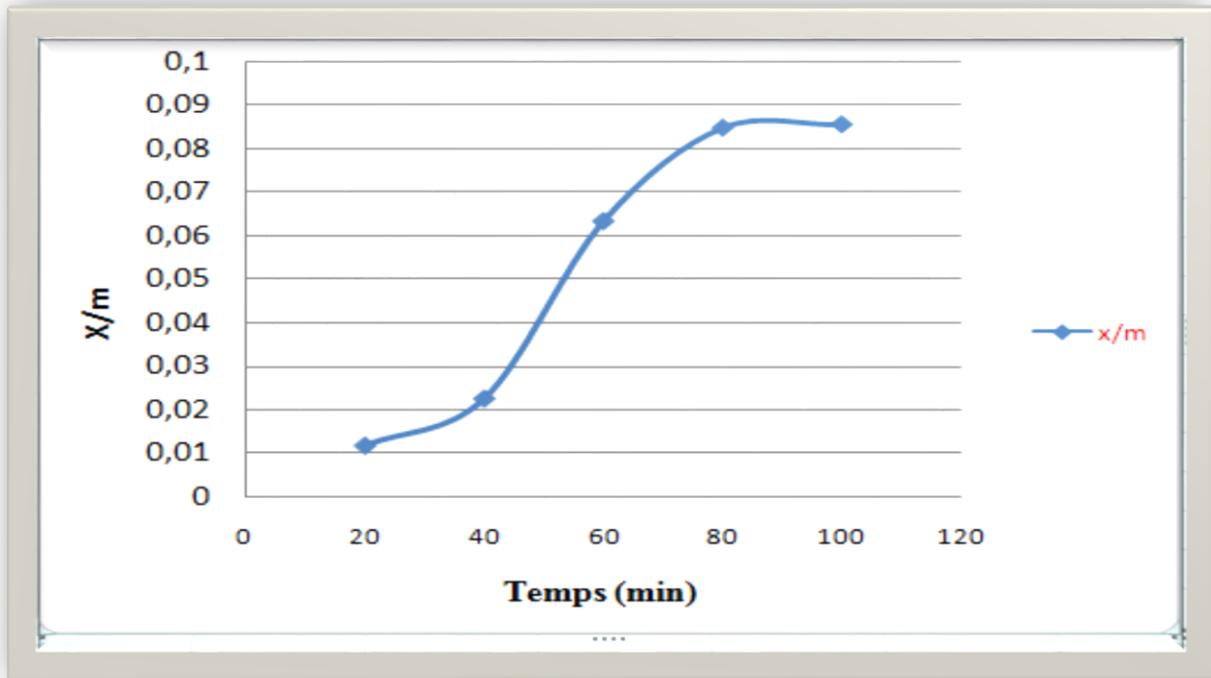


Figure 24: influence du temps d'agitation sur l'élimination de BM.

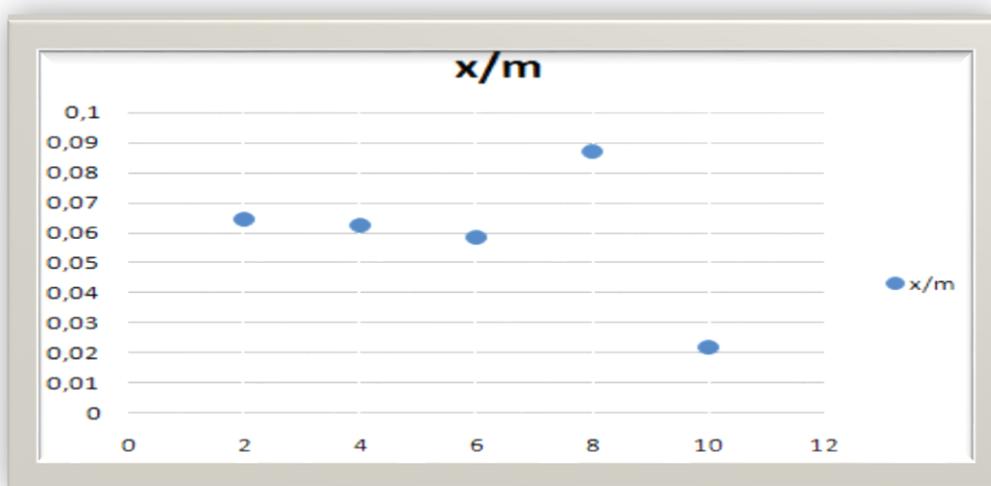
Après ces résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que le temps optimal d'agitation est 80 min.

IV.1.4) Résultats de détermination de la valeur optimale de pH d'élimination de BM :

Pour cette étude, nous avons besoin de préparer des solutions de pH différents (2, 4, 6, 8, 10) et nous devons utiliser NaOH et HCl pour contrôler le pH et nous le mesurons avec un pH mètre. Après nous mettons une masse de matériaux microporeux intercalé par une molécule organique adsorbant 0.03g et sous agitation pendant 80 min. Les solutions sont ensuite séparées par centrifugation et analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

Tableau13 : résultats de Détermination la valeur optimale de pH d'élimination de BM.

Ph	Ci (g/l)	Abs	Ce (mg/l)	Ads%	Qe
2	0.1	0.169	0,03520864	64,7913562	0,06479136
4	0.1	0.180	0,03725782	62,7421759	0,06274218
6	0.1	0.202	0,04135618	58,6438152	0,05864382
8	0.1	0.049	0,01285395	87,1460507	0,08714605
10	0.1	0.398	0,07786885	22,1311475	0,02213115

**Figure 25:** influence de pH sur l'élimination de BM.

Après c'est résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que le pH optimale c'est le pH = 8).

IV.2) Etude de l'isotherme d'adsorption :

Tableau15 : résultats d'étude des isothermes d'adsorption.

Ci (g/l)	Abs	Ce (g/l)	x/m	Log Ce	Log (x/m)	1/Ce	1/(x/m)
0,1	0,049	0,01285395	0,08714605	-1,8909634	-1,0597523	77,7971014	11,4749893
0,2	0,27	0,05402385	0,14597615	-1,2674145	-0,8357181	18,5103448	6,85043389
0,4	0,76	0,14530551	0,25469449	-0,8377179	-0,5939805	6,88205128	3,92627267
0,6	1,274	0,24105812	0,35894188	-0,6178782	-0,4449759	4,14837713	2,78596637
0,8	2,018	0,37965723	0,42034277	-0,4206083	-0,3763964	2,63395486	2,37901081

Après c'est résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que le plus la concentration est élevée, plus l'absorption est grande.

1. Isotherme de Langmuir:

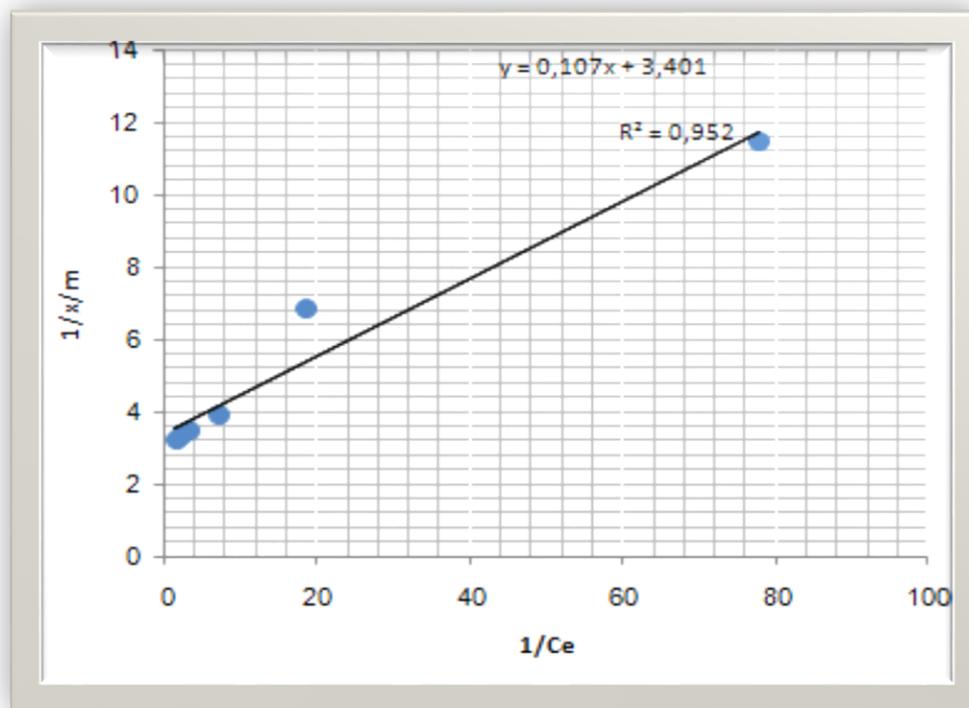


Figure 28 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur Magadiite.

Tableau 16 : résultat d'isotherme de Langmuir.

	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/g)	R_L	R^2
Magadiite	290	2.50	0.80	0.915

On constate (tableau IV-8) que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,994$ du modèle de Langmuir est très proche de 1 pour Magadiite. Les valeurs de q_{\max} et K_L ont été obtenues, respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $1/q_e = f(1/C_e)$. La capacité maximale d'adsorption est 290 mg/g. Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation R_L défini par la relation suivante :

$$R_L = 1 / [1 + (K_L * C_0)]$$

C_0 : est la concentration initiale (g. L⁻¹)

K_L : est la constante de Langmuir (L. g⁻¹)

Ces ($R_L > 1$) indique que l'adsorption est défavorable, ($R_L = 1$) indique que l'adsorption est linéaire, ($0 < R_L < 1$) indique que l'adsorption est favorable et ($R_L = 0$) indique que l'adsorption est irréversible.

La valeur calculée de R_L est de 0,80 qui indiquent que l'adsorption est favorable.

2) Isotherme de Freundlich :

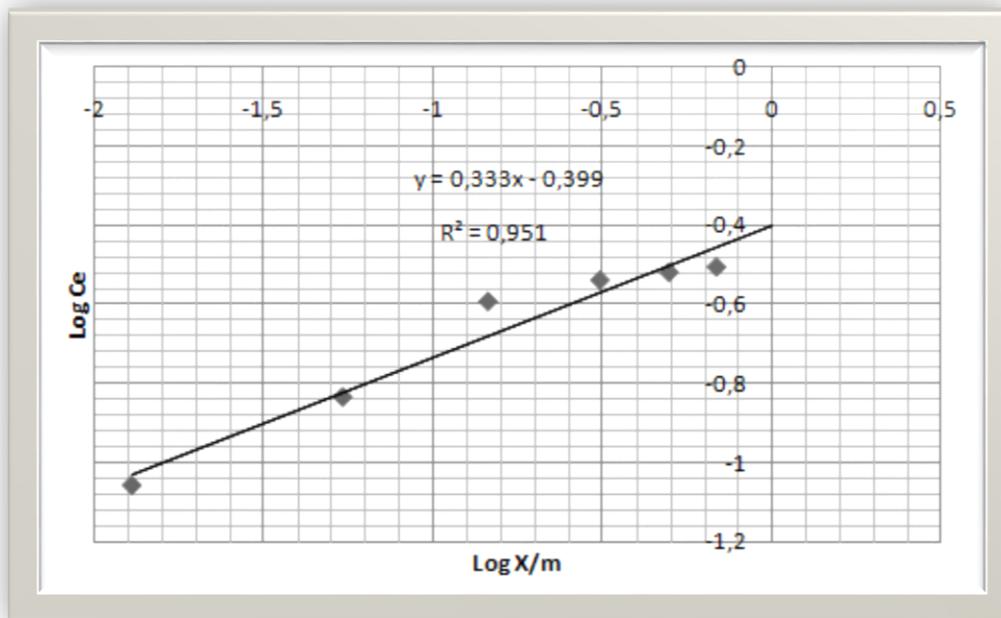


Figure 29 : l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM sur Magadiite

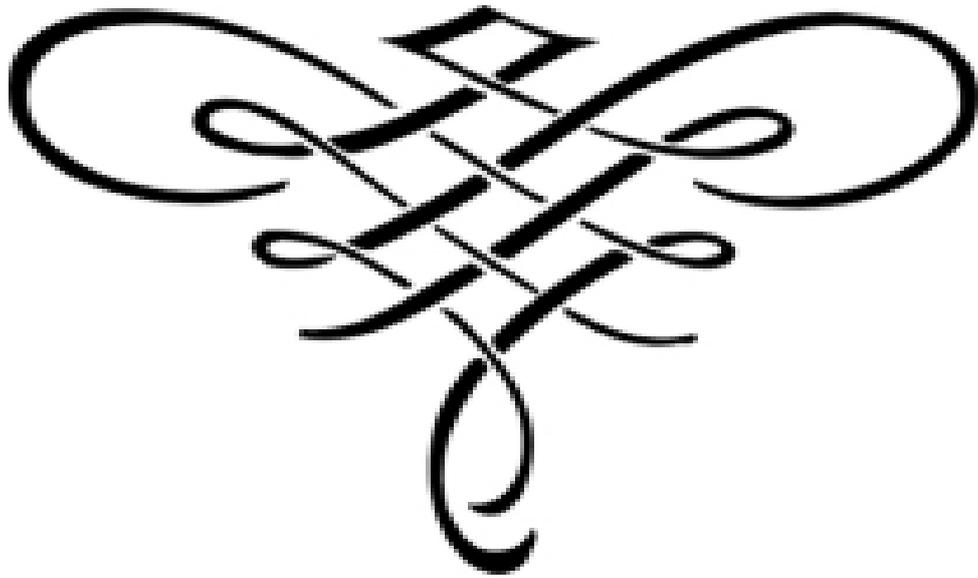
Tableau17 : résultat d'isotherme de Freundlich.

	R^2	K_F	$1/nF$
Magadiite	0.951	0.39	3

IV.3. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons discuté l'interprétation des résultats de caractérisations techniques de microporeux intercalés par une molécule organique synthétique et nous avons déterminé les valeurs optimales de quantité de matériau, le temps d'agitation, le pH de solution en fin la concentration initiale.

Conclusion



Conclusion Générale

Conclusion générale :

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination du bleu de méthylène parce qu'il est considéré comme colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois etc.

La Magadiite est préparée par une synthèse hydrothermale dans un réacteur en présence d'eau distillée, source de sodium, source de silicium (LUDOX), et l'éthanol.

La magadiite brute est mélangée avec une solution Cetyltriméthyl ammonium Bromide $C_{10}TMABr$ pour devenir un matériau gonflé. Le matériau intercalé obtenu est utilisé avec le tétra méthyle Ortho silicate (Thiois) pour devenir aussi un matériau intercalé avec du

TEOS. Après le gonflement (intercalation) de magadiite et le pontage il faut calciner le matériau obtenu. Après la calcination nous avons ajoutée le Propyl triphenyl phosphonium bromide ($C_{21}H_{22}BrP$) puis nous avons mélangé les deux produits avec l'éthanol.

Après ce processus le résultat obtenu est un produit de microporeux intercalé par une molécule organique.

Cette étude porte sur l'adsorption du colorant de bleu de méthylène par un matériau microporeux intercalé par une molécule organique synthétique.

Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend de la quantité de matériau, temps d'agitation, pH de la solution et la concentration initiale en colorant : la quantité de colorant adsorbée par gramme de matériau change avec ses derniers paramètres. Nous avons déterminé la valeur optimale de ces paramètres : quantité de matériau 0.03g, temps d'agitation 80 min, et en fin le pH qui est égal à (8).

Référence Bibliographie

- [1] **Mohamed Mokhtar**. Application of Synthetic Layered Sodium Silicate Magadiite Nanosheets for Environmental Remediation of Methylene Blue Dye in Water Chemistry department, Faculty of Science, King Abdulaziz University, 21589 Jeddah, Saudia Arabia.
- [2] (**Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng** (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525- 531).
- [3] **G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss**, Magadiite and H-rnagadiite. 1: Sodium rnagadiite and some of its derivatives, *Am. Miner.* 60 (1975), 642-649.
- [4] **R.A. Fletcher**, D.M. Bibby, Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions, *Clays Clay Miner.* 35 (1987), 318-320.
- [5] **I.A. Crone, K.R. Franklin**, P. Graham, *J. Mater. Chern.* 5 (1990), 2007-2011.
- [6] **H.P. Eugster**, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, *Science*, 157 (1967), 1177-1180.
- [7] **I.J. Bear, I.E. Grey, I.C. Madsen, I.E. Newnham, I.J. Rogers**, Structures of the basic zinc sulphates, *Acta Crystallographica*, B, B42(1986), 32-39.
- [8] Céline EYPERT-BLAISON Etude des propriétés physico chimiques de silices lamellaires synthétiques: le rôle de l' eau Septembre 2001.
- [9] **VELDE. B and MEUNIER .A**: The origin of clay minerals in soils and weathered rocks, Heidelberg, (2008), 406.
- [10] **WHITE. R. E**: Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource, *The Journal of Applied Ecology*, 36 (1), 186 (1999).
- [11] **VELDE. B and MEUNIER .A**: The origin of clay minerals in soils and weathered rocks, Heidelberg, (2008), 406.
- [12] **ESLINGER. E, PEAVER. D**: Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [13] **Laurent Caner**. PHYLLOSILICATES DES SOLS : DE L'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION. Sciences de la Terre. Université de Poitiers, 2011.
- [14] **Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G**. Developments in Clay Science 1, Herd-book of Clay Science, Chapter1, Elsevier (2006).
- [15] COMPLEXE D'ALTERATION/LES ARGILES, classification, <
<http://www.vdsciences.com/pages/sciences-agronomiques-de-base/pedologie-sols-etproprietes-des-sols/pedologie-7.html> >.

Référence Bibliographie

- [16] **R. Stevens**, Géologie-surv., Bull, 950, 1945, 101.
- [17] **KOSTOV. I**: Geochem Mineral, Petrol. Volume 1, 1975.
- [18] **Eypert-Blaison C, Sauzéat E, Pelletier M, Michot LJ, Villiéras F, Humbert B**. Chem. Mater.2001; 13: 1480-1486.
- [19] **HELOISE O. PASTORE, MARCELO MUNSIGNATTI, AND ARTUR J.S. MASCARENHAS**.Clays and Clay Minerals, Vol. 48, No. 2, 224–229, 2000.
- [20] **Huang, Y., Jiang, Z. and Schwieger, W.**, Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. Chem. Mater., 1999, 11, 1210–1217.
- [21] **Fangxia.F, Kenneth.J, Balkus.Jr**, Microporous and MesoporousMaterials 69, 2004,85–96.
- [22] **Sassi.M, Miché-Brindle.J, Patarin.J, Bengueddach.A**, "Na-magadiite Prepared in water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyltrimethylammonium- and Si-pillaredderivates". Clay Minerals 40, 2005, 369-378.
- [23] **Liebau.F**, Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification. Berlin: Springer Verlag, 1985
- [24] **Shuqing.S, Qiuming.G, Jinhua.J, Lu.G, Ling.Y**, lettresmatériaux p62, 2008
- [25] **T.ZOLTAL, AMER** .Mineral, p45, 1960,960
- [26] **I.KOSTOV**,GeochemMineral ,Petrol. Volume 1, 1975.
- [27] **L.RYLAND, W.TAMELE, N.WILLSON**, PublishingCie,New York ,United States , p93,1960.
- [28] **FRIPAT, J.LEONARDA, J.B.UYTTERHOEVEN**, Ithaca, 69, 1965,3274-3279.
- [29] **MCATEE. J.L, HOUSE. R ET EUGESTER. H.B** Am. Miner, 53, 1968, 2061.
- [30] **SHEPPARD.R.A et GUIDE**. A.J Am. Miner. 55, 1970,358.
- [31] **ANNEHED.H et FALTH. L. ET LINCOLN. F.J et KRISTALLOGR. Z.** 159, 1982,203.
- [32] **ANNEHED.H et FALTH. L**: 5 th International Conference on zeolites, Napoli, Recent Progress Reports and Discussion, Edited by Sersale, C.Collela and Aiello,R, Giannini-Napoli, 1980, p.5.
- [33] **SCHWIEGER. W, HEIDEMAN. D et BERGK. K.H**, REV. Chim Miner.22, 1985,639.
- [34] **ALMOND. G.G, HARRIS. R.K et FRANKLIN.K.R**. MATER.J.Chem, 74, 1997,681

Référence Bibliographie

- [35] GIES.H, MARLER. B, VORTMANN. S, OBERHAGEMANN. U, BAYAT.P, KRINK. K., RIUS. J, WOLF. I ET FYFE.C: Microporous and Mesoporous Materials, 21, 1998, 183.
- [36] YUH-RUEY.W, SEA-FUE.W, LI-CHUNG.C, Applied Clay Science 33, 2006, 73-77.
- [37] FLETCHER.R.A, BIBBY.D.M, Clays Clay Miner. 35, 1987,318
- [38] FARES FENNICHE, MAKHLOUF CHOUIREB Spécialité: Analyse et Contrôle Qualité thème application d'un matériau microporeux (magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital: soutenu publiquement le: 21/05/2017
- [39] KWON.O.Y, JEONG.S.Y, SUH.J.K, LEE.J.M (1995).Hydrothermal syntheses of Namagadiite and Na-kenyaite in the presence of carbonate, Bull. Korean Chem. Soc. 16 (No. 8), 737-74.
- [40] BENKHATOU.S, Mémoire de magister en chimie. « Extraction des métaux lourds par des silicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes». Laboratoire des sciences et techniques de l'eau.2007.
- [41] ONYESTYAK.G, PAL-BORBELY.G, BEYER.H.K, Micropor.Mesopor.Mater. 43, 2001, 73.
- [42] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15^{ème} édition.Dunod éditeur (1990).
- [43] A.K. KUSHWAHA, N. GUPTA, M.C. «Chattopadhyaya Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucuscarota», Journal of Saudi Chemical Society (2011)
- [44] Marinho, B. A.; Djellabi, R.; Cristóvão, R. O.; Loureiro, J. M.; Boaventura, R. A.; Dias, M. M.; Lopes, J. C. B.; Vilar, V. J., Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light. Chemical Engineering Journal 2017, 318, 76-88.
- [45] ARTICLE Auteurs : **Sophie De Reguardati et William Barthe**, enseignants de physiquechimie "Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques"
- [46] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition Paris(1989).
- [47] **ABIDI Nejib** THESE EN COTUTELLE Pour obtenir le grade de DOCTEUR Spécialité : Géochimie de l'Environnement "Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants" Soutenance, le 01 avril 2015 université de Strasbourg.

Référence Bibliographie

- [48] **R. Djeralfia, A.A. Fakir** (2015), Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton», Mémoire de master, Chimie, Université Akli Mohand Oulhadj -Bouira-, 76 p.
- [49] **S.A. Kaboré** (2015), Décoloration du bleu de méthylène en solution aqueuse par des charbons fonctionnalisés avec des oxydes de manganèse, Mémoire de master, Eau et Assainissement, Institut International d'Ingénierie (2IE), Burkina Faso, 50 p
- [50] **T.M. Wilson** (1907), The chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, American Journal of Physiology 19, 647-670.
- [51] **F.Z. Saidi** (2013), Elimination du bleu deméthylène par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou BakrBelkaid - Tlemcen -, 88 p
- [52] **F. Larbi** (2008), Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran ES-SENIA, 126 p.
- [53] **B. D. Cullity**. Elements of X-Ray Diffraction. Edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.
- [54] **Nour BOUANIMBA** Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂. Université de Constantine-1, (2014).
- [55] **RECHACHE FATIMA ET CHERIEF NAFISSA** Spécialité : chimie inorganique et environnement thème : élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau à base d'oxyde mixte. Application à l'adsorption pour la dépollution. Université Dr Moulay Tahar de Saïda soutenu le 05 juin 2016
- [56] **F. ALMARDANI**. Thèse doctorat. Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles, Université de Poitiers, 2008, p
- [57] **GürSeSa.,Ç. DoGar, M. yaLÇin, M.aÇiKyilDiz, r. BayraK et S. KaraCa** (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. J. Hazard. Mater., B131, 217-228.
- [58] **F. Larbi** (2008), Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran ES-SENIA, 126 p
- [59] Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre

Référence Bibliographie

du chrome et de bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée thèse»

[60] **R. Calvet, M. Terce**, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31,385-427.(1980)

[61] **Y.J.M. Montgomery**, Consulting engineers, INS « Water traitement principales and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

[62] **R. Calvet, M. Terce**, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31,33-62.(1980)

[63] **S.U. Khan**, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5(1980), Elsevier, New York.

[64] **N. Senesi**, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90.(1989)

[65] **C. Manole Creanga**, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)»

[66] **C.E. Chitour**, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)

[67] **FATIMA ET CHERIEF NAFISSA** En vue de l'obtention du Diplôme de MASTER Chimie inorganique et environnement Thème : Elaboration et caractérisation d'un nouveau matériau à base d'oxyde mixte. Application à l'adsorption pour la dépollution. UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR De SAÏDA Soutenu le 05 juin 2016

[68] **F. ALMARDANI**. Thèse doctorat. Etude de l'adsorption du pesticide Bromocil sur charbon actif en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques d'origine naturelles, Université de Poitiers, 2008, p

[69] [Memento technique, 1989] : (toxicité des colorants)

[70] **GürSeS a,Ç. DoGar**, M. yaLÇin, M.aÇiKyilDiz, r. BayraK et S. KaraCa (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. J. Hazard. Mater., B131, 217-228.

[71] **L. Meljac**, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.

[72] Article rédigé par **Serge Moreau** (Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants), relu par Hélène Soyer (professeur agrégée à l'ENS).

[73] **RAMADE F, 2002** . Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement . Ed DUNOD; France

[74] **AROUA .A, 1977** . L'homme et son milieu. Ed 531, pp 77 -75 .

Référence Bibliographie

- [75] **BOUZIANI M, 2000.** L'eau, de la pénurie maladies .Ed. IBN - Kholdon, ORAN, pp156 -158
- [76] **GOMELA C ET GUERREE H, 1974 .** La distribution dans les agglomérations urbaines et rurales . Ed. Eyrolles, PARIS .
- [77] **KEMASSI A et OUANOUGHY S, 1997.** Chloration organique et effet de la minéralisation. Mémoire. d'ING uni .Mohammed Khaider Biskra, 13 - 14 -26 .43pp.
- [78] **DEGREMOT, 1989.** Mémento technique d'eau. Ed . DEREMOT, PARIS . 233-339 - 358pp
- [79] **FREEDMAN BILL.** (2003). Environmental Encyclopedia, Eds. Marci, Bortman.,Peter, Brimblecombe. , Mary Ann, Cunningham. , William P, Cunningham. , William,Freedman, 1:131-134.
- [80] **CUNNINGHAM WILLIAM P.** (2003). Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, and William Freedman. Vol 2. 3rd ed Farmington Hills. MI: Gale. 2:1480-1482.
- [81] **GOLDSTEIN BERNARD D.** (2002). Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Breslow. New York, macmillan Reference USA, 4 :936 – 941.
- [82] **BAKER J. H. (2000).** The Oxford Companion to the Earth: environmental toxicology. Ed Paul Hancock and Brian J. Skinner. Oxford University Press. Oxford Reference Online. Oxford University Press.
- [83] **ENCYCLOPEDIA BRITANICA,** (2009).
- [84] **ABDULLA M. et CHMIELNICKA J.** (1990). New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. Biol Trace
- [85] **RAMADE F, 2002 .** Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement . Ed DUNOD; France
- [86] **BENNANA MOHAMED,** Etude de la pollution de l'eau et du littoral du lac de Hassi Ben Abdallah
- [87] **Dr. CHAOUKI MOURAD .** cours pollution (Air,Eau,Sol).Université Kasdi Merbah Ouargla
- [88] **RAMADE F, 2002 .** Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences

Référence Bibliographie

de l'environnement . Ed DUNOD; France

[89] **C. Diop**, Mémoire de 4ème Etude de la qualité microbiologique des eaux de boisson conditionnées en sachet et vendues sur la voie publique dans la région de Dakar, Université Cheikh Anta Diop de Dakar (Sénégal), 2006, p: 43.

[90] **A.KETTAB** (Docteur d'état en hydraulique, maître de conférence à l'E.N.P), « Traitement des eaux (les eaux potables) », (1992).

[91] **Manceur Yassmina Djaballah Salwa** ,Analyse microbiologique de l'eau distribuée dans la ville de Tébessa ,MEMOIRE DE MASTER ,Domaine: Sciences de la nature et de la vie, Filière: Science Biologie ,Option: Microbiologie appliquée à la santé et l'environnement,Université Larbi Tébessi - Tébessa ,29/05/2016.

[92] **J. Rodier** et al, **L'Analyse de l'eau**, 9ème édition, Dunod, Paris, 2009, p: 20-256-1002.

[93] **M. Abouzlam**, Thèse de Doctorat, Optimisation d'un procédé de traitement des eaux par ozonation catalytique, Université de Sciences et Ingénierie pour information, Mathématiques, 2014, p: 167.

[94] **F. Mouffok**, Le cours national d'hygiène et de microbiologie des eaux de boisson, Manuel des travaux pratiques des eaux. Institut Pasteur d'Algérie 2008, p: 53.

[95] **H. Abdellatif**, Mémoire de Licence, Traitement des eaux □ traitement de l'eau de source bousfer Oran, Université des Sciences et de la Technologie, Oran, 2006, p: 120.

[96] **S. Ghizellaoui**, Thèse de magister en chimie analytique et traitement des eaux, Evaluation de la qualité des ressources en eau alimentant la ville de Constantine, prévision de la demande en eau à l'horizon, 2010, p: 13-24.

[97] **K. Joachim**, Mémoire de Licences, Matrise de la qualité des eaux dans les industries agro-alimentaires- : cas de la Sobebra, Haute Ecole de Commerce et de Management de Cotonon (HECM), 2010, p: 57

[98] **Hodnia KABOUYA** Responsable Affaires. Formation/Traitement de l'eau.

Annexes

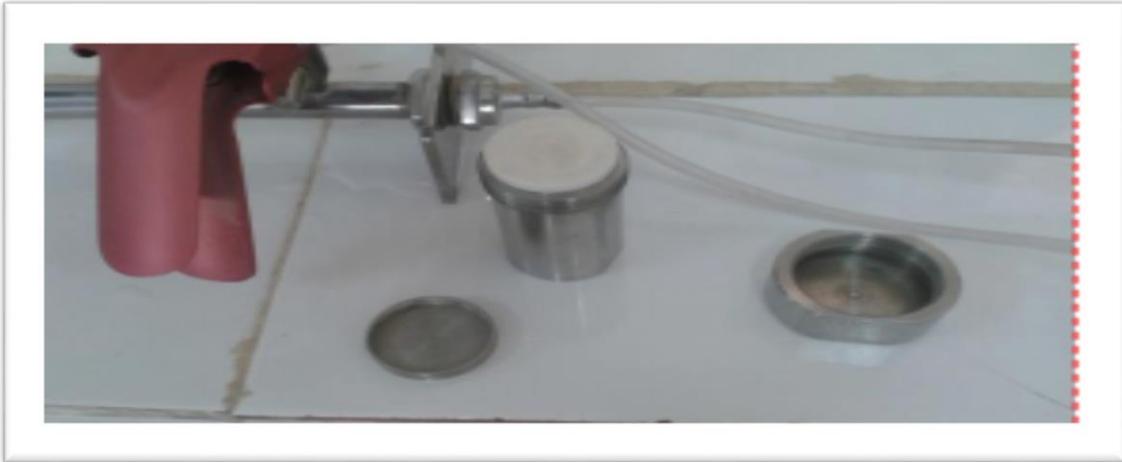


Photo 01- Réacteur de synthèse



photo 02- Préparation d'hydrogel



Photo 03- Pompe à vide

Annexes



Photo 04 : Magadiite synthétique.



Photo 05 : Gronde Centrifugeuse.



**Photo 06: Différent de concentration
du BM.**

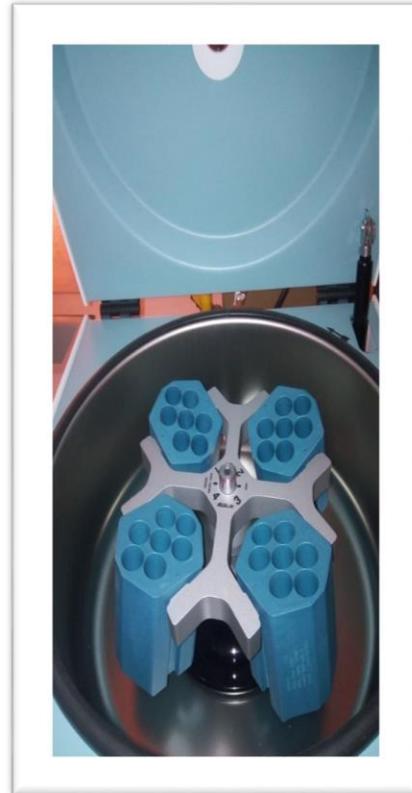


Photo 07 : Petite Centrifugeuse.

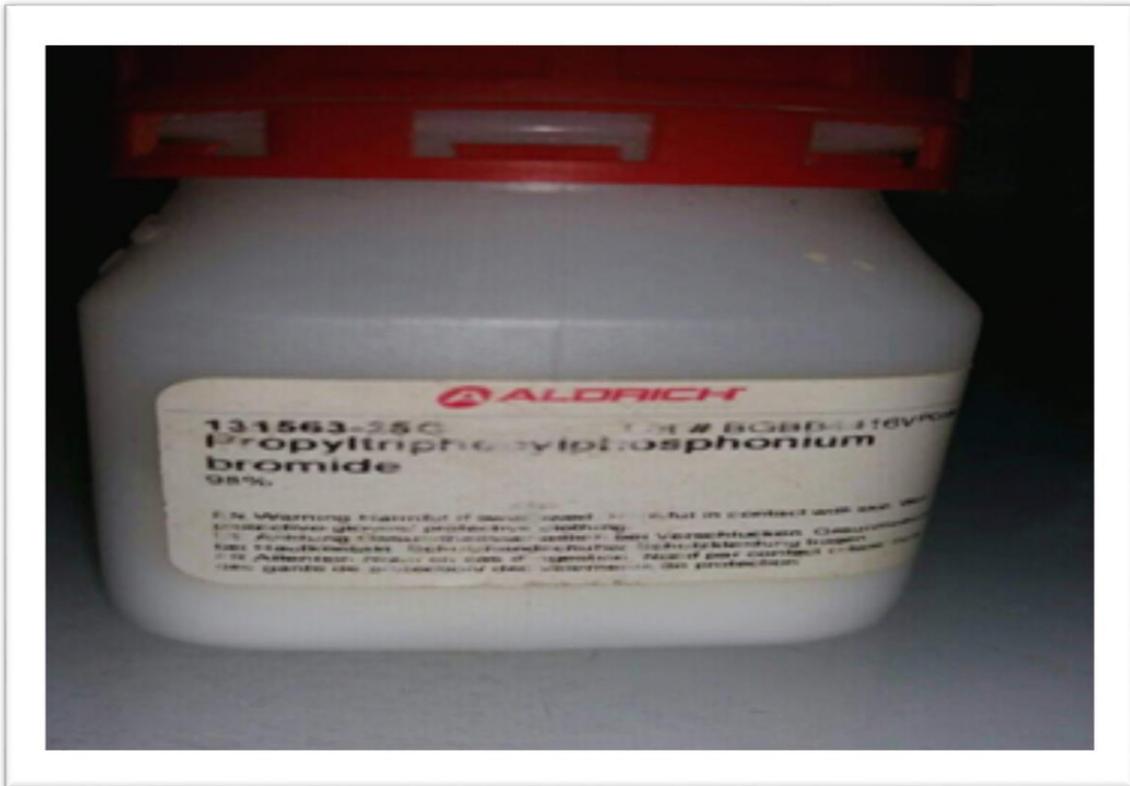


Figure 08: Photo de flacon de Propyltriphenylphosphonium

bromide [D, 2019].