

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



Université de Ghardaia

N° d'ordre :

N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences et Technologie

Projet de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie de procédé

Spécialité : Génie Chimique

par :

LADJAL Oussama

Thème

**ELIMINATION DE BLUE DE METHYLENE PAR UN
MATERIAU MICROPOREUX(MAGADIITE)**

Devant le Jury :

M^r: B.LAADJAL	Maitre-assistant A	Univ. Ghardaia	Président
M^r : S.AGOUNE	Maitre-assistant A	Univ. Ghardaia	Examineur
M^{me}:K.BOUAMER	Maitre-assistant A	Univ. Ghardaia	Examinatrice
M^{me}:K.MOULAI	Maitre-assistant A	Univ. Ghardaia	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier DIEU le tout puissant et miséricordieux, qui a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail. Je remercie mes parents, mon frère Lokman et mes soeurs pour leur support continu.

Je tiens à remercier mon encadreur Madame K.MOULAI, ses précieux conseils et ses aides durant toute la période du travail.

je vous remercie vont également aux membres du jury Mr. Laadjal Boumadien, Mr. Agoun et madame K.Bouamer pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

J'exprime mes remerciements à tous les membres du laboratoire de l'université de Ghardaïa pour leur dévouement pendant la période de notre stage particulièrement Mr.Rezag Khaled et Madame N.Ben Heddid.

Je remercie également tous les enseignants et l'administration du département de génie des procédés de l'université de Ghardaïa.

Et je remercie mes collègues Krimat Ibrahim, Meddah Belkacem Amine, Kebier Ahmed Adlane, Ben Koumar Mohamed Amine, Amieur Djilali, Makni Ahmed pour leurs aides et motivations, et surtout mes amis les plus chers Hadjadj Islam Amine, Ghabani abdelillah el heithem, Bagrra Youcef, Maarouf Yacine, Guendouz Saif Eldine, Ben rahal Mohamed Zohir que je considère comme mes frères.

Enfin, Je tiens à remercier tous les étudiants master 2 génie des procédés spécialité Génie chimique.

A mon père

A ma mère

A mon frère et mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

ملخص:

يتناول هذا العمل دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين، وهي صبغة أساسية تستخدم في صبغة القطن والخشب والحريير، والذي يتم امتزازه بمادة Magadiite-Na الاصطناعية. يتم تحليل المعلمات التجريبية المختلفة: الكتلة الممتزة، ومدة المزج، pH وتركيز محلول الصبغة. أظهرت النتائج التجريبية أن امتزاز صبغة الميثيلين الزرقاء بمادة Magadiite يعتمد على هذه المعايير الأخيرة التي تم ذكرها أعلاه. تم تحديد قدرة الامتزاز باستخدام متساوي الحرارة Langmuir و Freundlich. قدرة الامتصاص القصوى من Magadiite هي 15.243 مغ/غ. تمت دراسة حركية الامتزاز الأزرق الميثيلين باستخدام المعادلات الدرجة الأولى والثانية. يمكن وصف امتزاز الصبغة أزرق الميثيلين على Magadiite بواسطة حركية الزئبق من الرتبة الثانية

الكلمات المفتاحية: امتزاز، Magadiite، متساوي الحرارة، صبغة أساسية، حركية الامتزاز.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène, Colorant basique utilisé dans la teinture du (coton, du bois et de la soie) sur Magadiite-Na synthétique. Différents paramètres expérimentaux ont été analysés : masse d'adsorbant et Temps d'agitations, le pH et la concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiite dépend à ces derniers paramètres que nous avons mentionnés. La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La capacité maximale d'adsorption de Magadiite est de 15.243 mg•g⁻¹. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les équations du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. L'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiite peut être décrite par une cinétique du pseudo second ordre.

Mots clés : Adsorption, Magadiite, Colorant basique, isothermes d'adsorption, La cinétique d'adsorption.

Abstract :

This work deals with the study of the adsorption of methylene blue dye, a basic dye used in the tincture of cotton, wood and silk on synthetic Magadiite-Na. Various experimental parameters were analyzed: adsorbent mass, stirring time, pH and initial dye concentration. The experimental results showed that the adsorption of the methylene blue dye on Magadiite depends on these last parameters that have been mentioned above. The adsorption capacity was determined using the Langmuir and Freundlich isotherms. The maximum adsorption capacity of Magadiite is 15.243 mg • g⁻¹. The adsorption kinetics of methylene blue were studied using the pseudo-first-order and pseudo-second-order equations. The adsorption of the methylene blue dye on Magadiite can be described by pseudo-second-order kinetics.

Key words: Adsorption, Magadiite, adsorption isotherms, basic dye, adsorption kinetics

Liste des Figures

<i>N° de figure</i>	<i>Nom de figure</i>	<i>page</i>
II-1	Structure générale des phyllosilicates	30
II-2	Couche tétraédre (a)	31
II-3	Couche tétraédrique (b)	31
II-4	Plans vue d'une feuille tétraédrique idéalement hexagonale	31
II-5	Représente un octaèdre et regroupement des octaèdres forment une couche plane	32
II-6	Représentation schématique des deux types de couches octaédriques (a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique	32
II-7	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets	33
II-8	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates T.O.T Ou 2 :1	34
III-1	Présente le protocole de synthèse de la Magadiïte-Na utilisée	45
IV-1	Diffractogramme de rayons X de la Magadiïte-Na synthétisée	50
IV-2	Microscope électronique à balayage de la Magadiïte-Na synthétisée	51
IV-3	Courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de BM	52
IV-4	Influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de BM	53
IV-5	Influence du temps d'agitation sur l'élimination de BM	56
IV-6	Influence de PH sur l'élimination de BM	58
IV-7	l'influence de la concentration initiale en colorant BM	59
IV-8	représentation du modèle cinétique pseudo-premier-ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant bleu de méthylène sur Magadiïte	60
IV-9	représentation du modèle cinétique 'pseudo-second-ordre' pour l'adsorption d'une solution du colorant bleu de méthylène sur Magadiïte	61
IV-10	l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur Magadiïte	62
IV-11	l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM sur Magadiïte	64

Liste des tableaux

<i>N° de tableau</i>	<i>Nom de tableau</i>	<i>page</i>
I-1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	1
I-2	Représente les structures des colorants selon la classification chimique.	9
I-3	les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.	13
I-4	Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques	15
I-5	Valeurs limites du quelques paramètres pour les effluents textile	18
II-1	Formule chimique des phyllosilicates	35
II-2	Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau	36
II-3	Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	37
II-4	Caractérisation de la Magadiite	41
IV-1	Résultats de la courbe d'étalonnage	52
IV-2	Résultats de détermination la masse optimal de matériaux	53
IV-3	Résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de BM	55
IV-4	Résultats de Détermination la valeur optimale de PH d'élimination de BM	57
IV-5	Représenté les Résultats de l'influence de la concentration initiale en colorant	59
IV-6	Résultats de cinétique d'adsorption PSO de BM.	61
IV-7	Résultats d'étude des isothermes d'adsorption.	62
IV-8	Résultat d'isotherme de Langmuir	63
IV-9	Résultats d'isotherme de Freundlich.	64

Liste des photos

N°	Nom de tableau	Page
Annexe 1	Photo 1 : Balance électrique	69
Annexe 2	Photo 2 : Reacteur de synthèse	70
Annexe 3	Photo 3 : Formation d'hydrogèle	71
Annexe 4	Photo 4 : Magadiite synthétique	72
Annexe 5	Photo 5 : solution mère et solution fille	73
Annexe 6	Photo 6 : etuve	74
Annexe 7	Photo 7 : Montage pome sous-vide	75
Annexe 8	Photo 8 : Centrifugeuse	76
Annexe 9	Photo 9 : spectrophotomètre UV - VISIBLE	77

Abréviations

BM : Bleu de méthylène

Cu : cuivre

Ni : Nickel

Co : Cobalt

Pt : Platine

Cl : Chlore

DL₅₀ : La dose létale médiane

pH : Potentiel d'hydrogène.

DBO₅ : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène.

PPO : Pseudo-Premier-Ordre.

PSO : Pseudo-Second-Ordre.

T : Tétraédrique.

O : Octaédrique.

T.O : tétraèdre – octaèdre.

T.O.T : tétraèdre – octaèdre- tétraèdre.

CEC : Capacité d'Echange Cationique.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie électrique à balayage.

Sommaire

Liste des Figures	/
Liste des tableaux	/
Liste des photos	/
Abréviations	/
Introduction	1

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1) Introduction	4
I.2) La structure chimique	4
I.3) Classifications des colorants	6
I.4) Le colorant étudié	11
I.5) Critères de danger des colorants	14
I.6) Législation sur l'environnement	17
I.7) Procédés de traitements des colorants	18
I.8) Mécanisme d'adsorption d'un colorant	20
I.9) Modèles d'isothermes	21
I.10) Étude de la cinétique	23
I.11) Les grands types d'adsorbants (physique)	24
I.12) Conclusion	27

Chapitre II : Généralités sur les phyllosilicates

II.1) Introduction	29
II.2) Structures des phyllosilicates	29
II.3) Élément structuraux :	30
II.4) Types structuraux des phyllosilicates	33
II.5) Formules chimiques des phyllosilicates lamellaires	34
II.6) Classification des phyllosilicates lamellaires	35
II.7) Les propriétés des phyllosilicates	37
II.8) Historique de la Magadiite	40
II.9) Applications des phyllosilicates lamellaires	41

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1) Introduction	43
---------------------	----

III.2) Matériels	43
III.3) Synthèse de Magadiite-Na	43
III.4) Protocole expérimentale d'élimination de bleu de méthylène	46
III.6) Conclusion	48

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1) Caractérisations	50
IV) Résultats d'éliminations de BM	51
IV.3) Etude de la cinétique	60
IV.4) Etude de l'isotherme d'adsorption	62
IV-5) Conclusion	65
Conclusion générale	67
Annexes	69
Références	/

Introduction

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.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiïte synthétique.

Ce mémoire, comportera les chapitres suivants :

Chapitre I : qui illustre une synthèse bibliographique réalisés sur les notions et les définitions sur : les colorants, le bleu de méthylène et ses propriétés physico-chimiques, son impact sur l'environnement et la santé, les différentes techniques de son traitement ainsi que sur son adsorption sur divers adsorbants.

Chapitre II : Le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à la partie bibliographique sur les phyllosilicates, leurs structures, leurs types, leurs propriétés, et en cas particulier le matériau microporeux la Magadiïte, leur historique et leur applications.

Introduction

Chapitre III : est consacré aux protocoles de synthèse Magadiite 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.

Chapitre I

Généralités sur les colorants

I.1) Introduction :

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en 1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation. [3]

I.2) Structure chimique :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [4]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). [5]

D'après la théorie de Witt, la coloration est due à la présence dans la molécule de groupement $C=O$, $C=S$, $-C=N-$, $-N=N-$, $-N=O$, $-NO_2$. Pailleurs, une chromogène n'est pas nécessairement une matière colorante, elle le devient si elle renferme, en outre, des groupements salifiables appelés auxochromes . Ce sont les groupes $-NR_2$, $-OH$, SO_3H , $-COOH$. [6]

I.2.1) 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. [7]

I.2.2) Groupe auxochrome :

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 » (- OH, -NH₂, - NHR, - SH) ; dont le rôle est de Déplacer la longueur d'onde et de rendre la coloration plus visible [8]. 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 I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [9]

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.3) Classifications 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.3.1) Classification chimiques :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

1. Colorants azoïques :

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N = N-$) unissant deux groupements alkyles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N = N-$). [10]

2. Colorants anthraquinoniques :

Représentent, après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications [11] et un exemple d'utilisation pour la teinture des textiles.

3. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine. [12]

4. Thiazines :

Les colorants composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote et utilisés à la médecine et pharmacie et la peinture et utilisés comme colorants textiles. [13]

5. Xanthènes :

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression. [14,15]

6. Phtalocyanines :

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments. [16]

7. Colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). [17]

8. Colorants triphénylméthanes :

Des colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et

anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. [18]

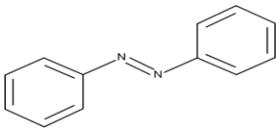
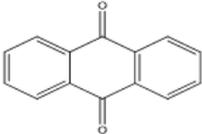
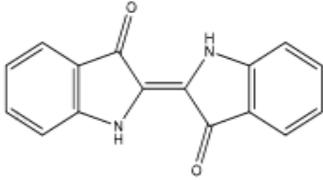
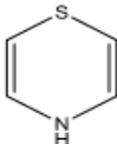
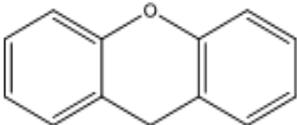
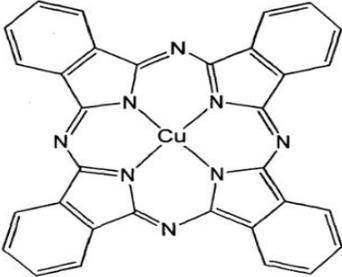
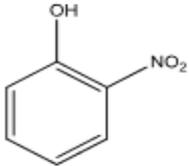
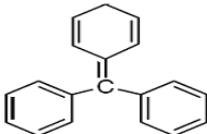
9. Colorants d'alambic :

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable. [19]

10. Colorants quinoléiques :

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [19]. Et leurs utilisations dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

Le tableau I-2 : représente les structures des colorants selon la classification chimique.

Colorants	Structures
Les colorants azoïques. [10]	
Les colorants anthraquinoniques : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène). [11]	
Les colorants indigoïdes : structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC). [12]	
Les colorants thiazines. [13]	
Les colorants xanthènes. [14,15]	
Les colorants Phtalocyanines : Exemple : phtalocyanine de cuivre. [16]	
Les colorants nitrés et nitrosés. [17]	
Les colorants triphénylméthanes. [18]	

I.3.2) Classification tinctorial :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. [20]

1. Colorants acides ou anioniques :

Les colorants acides ou anioniques solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, 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. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. [20]

2. 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. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître 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.[20]

3. Colorants développés ou azoïques insolubles :

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. [20]

4. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation. [21]

5. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau. [21]

6. Colorants à mordants :

Les colorants à mordants sont caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. [21]

7. Colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; 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 de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. 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. [22]

I.4) Bleu de méthylène :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB). C'est un dérivé de phénothiazine, et est un colorant cationique, il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [23, 24, 25, 26, 27].

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé :

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- il accélère la réduction des méthémoglobines.
- un antiseptique [28], un antirhumatismal. [26]
- coloration du coton, bois, soie et papier. [29,30]
- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses. [31]
- un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes. [23]
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique. [32]

Le tableau I-3 : les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant. [33]

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	665 ou 662
Structure	

I.5) Critères de danger des colorants :

I.5.1) Toxicité des colorants :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [34,35]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [36].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au-dessous du poids corporel de 250 mg.kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [37]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [38]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (tableau.I-5). [39-40]

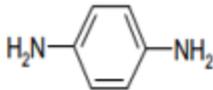
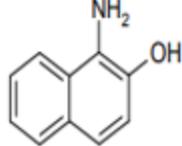
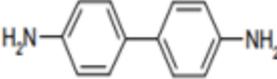
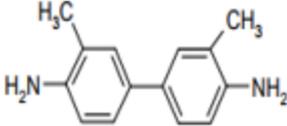
1,4-phenylenediamine	
1-amino 2-naphtol	
Benzidine	
o-toluidine	

Tableau I-4 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [41]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [42].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [43].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.5.2) 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 [44], dont la dose totale administré 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 [32]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [45] et les eaux.

L'exposition aigue à ce produit causé :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [29,46] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [29] et augmentation de la fréquence cardiaque [30] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [29], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [29, 30,47].

I.5.3) Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

L'utilisation des colorants peut revenir avec un danger sérieux soit sur l'environnement ou l'être humain.

1. Sur l'environnement :

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. [33]

Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des

produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées. [33]

2. Sur la santé :

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :

- Etre mutagènes.
- Etre Géotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale. [33]

I.6) Législation sur l'environnement :

Vus le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, l'Algérie est comme tous les pays européennes a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I-5). [48]

Tableau I-5 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textile. [48]

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 - 8,5
DBO ₅ (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

I.7) Procédés de traitements des colorants dans les rejets :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer.

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les

techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types d'après Barclay et Buckley :

I.7.1) Biologique :

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : par traitements aérobies qui sont effectués en présence d'oxygène, et par traitements anaérobies, et dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène. [21]

➤ **Traitement aérobie :**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. [21]

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation. [21]

➤ **Traitement anaérobie :**

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO (demande chimique en oxygène) relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur

n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation impose le développement d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques. [21]

I.7.2) Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (exp : charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération. [21]

I.7.3) Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions. [21]

I.8) Mécanisme d'adsorption d'un colorant :

L'adsorption est un processus, largement répandu pour l'élimination d'un colorant également une applicabilité large dans le traitement des eaux résiduaires [49,50]. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et /ou cinétique) des polluants (appelés adsorbat) par un adsorbant, grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les produits adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide, ce processus s'opère en plusieurs étapes.

Diffusion externe : correspond au transfert du soluté (un colorant) du sein de la solution à la surface externe des grains. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit adsorbant. [51]

Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend de la concentration du soluté. [51]

Diffusion de la surface au contact des sites actifs, elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. [51]

I.9) 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 absorbante. [51]

Les modèles les plus répandus sont décrits dans les paragraphes suivants :

1) Isotherme de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire 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. [52]

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$C_e / q_e = [1 / (K_L * C_e)] + (C_e / q_{\max})$$

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_m .

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. [53]

Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \mathbf{1.2}$$

Où :

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

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

K_F 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 :

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(K_f) + (1/n) \text{Log}(C_e) \quad \mathbf{1.3}$$

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.

I.10) Étude de la cinétique :**1) Modèles de pseudo-premier-ordre (PPO) :**

Le modèle de cinétique de pseudo-premier-ordre est exprimé comme suite [54] :

$$dq_t / dt = K_1 (q_e - q_t) \quad 3.1$$

Ou :

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 $q_t = q_e$)

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - (K_1 / 2.303) * t \quad 3.2$$

q_e et k_1 sont obtenues en représentant $\text{Log} (q_e - q_t)$ en fonction de t . [54]

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 [54] :

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad 3.3$$

k_2 : est la constante de vitesse du pseudo-second-ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

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 :

$$t/q_t = 1/((K_2 * q_e^2) + (t/q_e)) \quad 3.4$$

q_e et k_2 sont obtenues en représentant t/q_t en fonction de t . [54]

I.11) Les grands types d'adsorbants (physique) :

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

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. [55]

2. Les alumines activées :

Les alumines activées (Al_2O_3 , $0,5H_2O$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides. [55]

3. Les zéolithes :

En 1756, le minéralogiste Baron Crönstedt découvrit la Stilbite. Ce minéral, sous l'effet de la chaleur perdait de l'eau et donnait l'impression de bouillir. Crönstedt le baptisa « zéolithe », du grec « zeo », qui veut dire « bouillir » et « lithos » qui signifie « pierre ». Depuis cette première découverte, la famille des zéolithes s'est agrandie et compte parmi les minéraux les plus abondants sur la Terre. Actuellement près de deux cents zéolithes sont connues dont une quarantaine naturelle.

Les zéolithes naturelles se sont formées après plusieurs millions d'années à partir de cendres volcaniques déposées dans des lacs salés. Au cours du temps et sous l'effet du milieu alcalin, les cendres se sont altérées puis ont cristallisé pour aboutir aux zéolithes. Les zéolithes naturelles sont exploitées dans des carrières à ciel ouvert. La première synthèse de zéolithe a eu lieu en 1862 mais ce n'est qu'en 1956 que la première zéolithe synthétique n'existant pas dans la nature a pu être réalisée.

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés. Leur structure est un arrangement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés entre eux par les atomes d'oxygène. Les zéolithes sont des échangeurs de cations et des minéraux microporeux. [56] Les zéolithes sont utilisées dans une multitude d'applications qui peuvent être regroupées en quatre grands domaines :

- Adsorption/Désorption des liquides et des gaz.
- Stockage d'énergie.
- Echange Cationique.
- Catalyse.

4. Les gels de silices :

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(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. [56]

5. Les argiles activées :

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [56]

I.12) 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 (Magadiite).

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

Généralités sur les phyllosilicates

II.1) Introduction :

Les phyllosilicates, ou silicates en feuilles, Leur nom provient du nom grec « phyllos » qui veut dire feuille, les phyllosilicates constituent un groupe important de minéraux qui comprend les micas, le chlorite, la serpentine, le talc et les minéraux argileux. En raison de l'importance particulière des minéraux argileux comme l'un des produits primaires de l'altération chimique et l'un des constituants les plus abondants des roches sédimentaires [57]. Il est largement utilisé dans différents domaines comme : le bâtiment, la céramique, la pétrochimie, les industries pharmaceutique et cosmétique, l'agriculture, l'industrie papetière, les caoutchoucs et plastiques[58]. 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 [59,60], et leur stabilité structurale en présence de solvants acides [61].

II.2) Structures des phyllosilicates :

les phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) de SiO_4 formant des feuillets infinis bidimensionnels et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium AlO_6 [62].

La Figure N°1 représente la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates.

On a quatre niveaux d'organisation des phyllosilicates :

- 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 ;

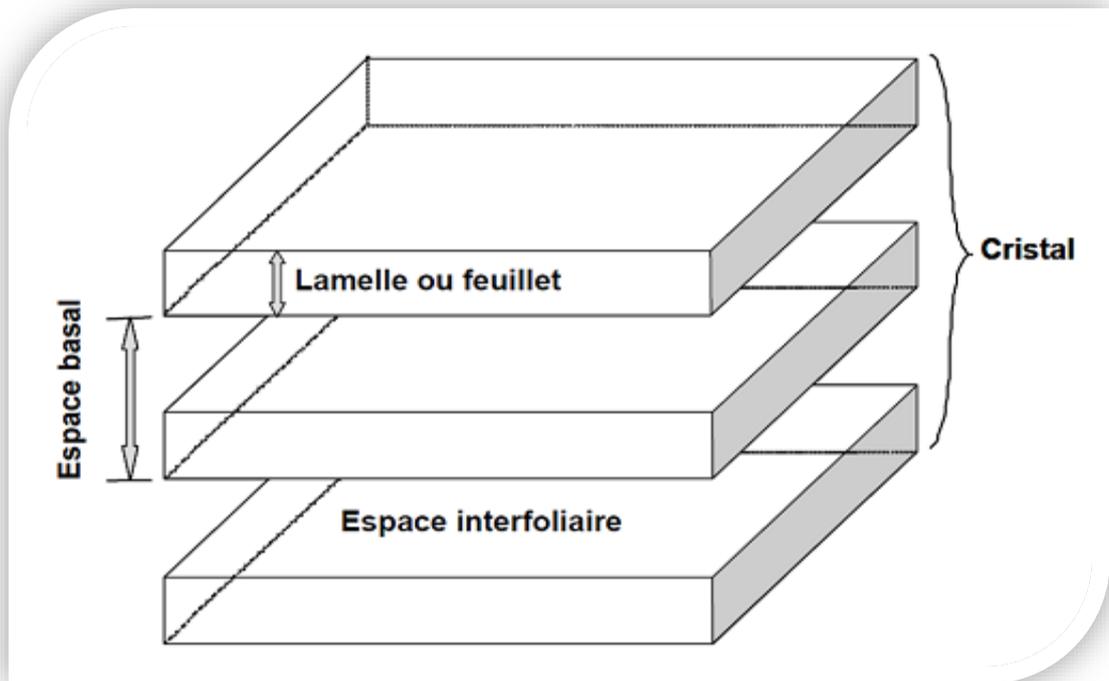


Figure II-1 : Structure générale des phyllosilicates. [63]

II.3) Elément structuraux :

II.3.1) La couche tétraédrique :

Les phyllosilicates sont faits d'une trame bidimensionnelle de composition $T_2 O_5$ ($T =$ cation tétraédrique, normalement représenté par Si^{+4} , Al^{+3} ou Fe^{+3}), dans laquelle chaque tétraèdre est lié avec les tétraèdres voisins par les trois sommets basaux formant un feuillet à symétrie pseudo-hexagonale le quatrième étant orienté dans une autre direction. [64]

La couche tétraédrique est ainsi nommée parce qu'elle est formée de l'association de tétraèdres, liés entre eux, en couche plane. Chaque tétraèdre a ses quatre sommets occupés par des oxygènes et son centre occupé par un cation qui partage ses quatre charges positives avec les quatre oxygènes des sommets (voire les figures 2 et 3). [64]

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

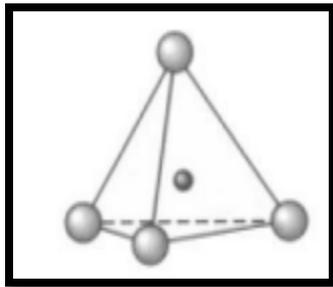


Figure II-2 : couche tétraédre (a)

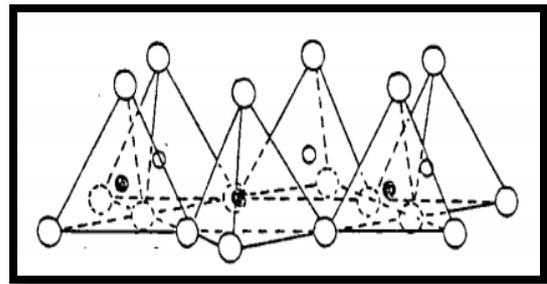


Figure II-3 : couche tétraédrique (b)

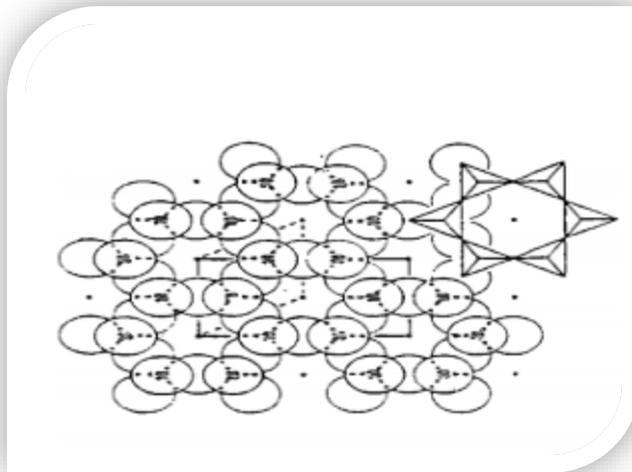


Figure II-4 : plans vue d'une feuille tétraédrique idéalement hexagonale.

II.3.2) La couche octaédrique :

Les couches d'octaèdres formées à partir des cations central trivalent (Al^{+3} , Fe^{+3}) ou bivalent (Mg^{+2} , Fe^{+2}) permettent la stabilisation d'une ou de deux couches tétraédriques. Cette couche comporte des ions hydroxyles (Voir la figure II-5).

En fonction de la nature divalente ou trivalente du cation, il est en outre possible de distinguer deux types de couche octaédrique (voir la figure II-6).

- La couche est dite dioctaédrique si les cations sont divalent (ex Mg^{+2})
- La couche est dite trioctaédrique, si les cations sont trivalents (ex. Al^{+3}).

[64.65.66]

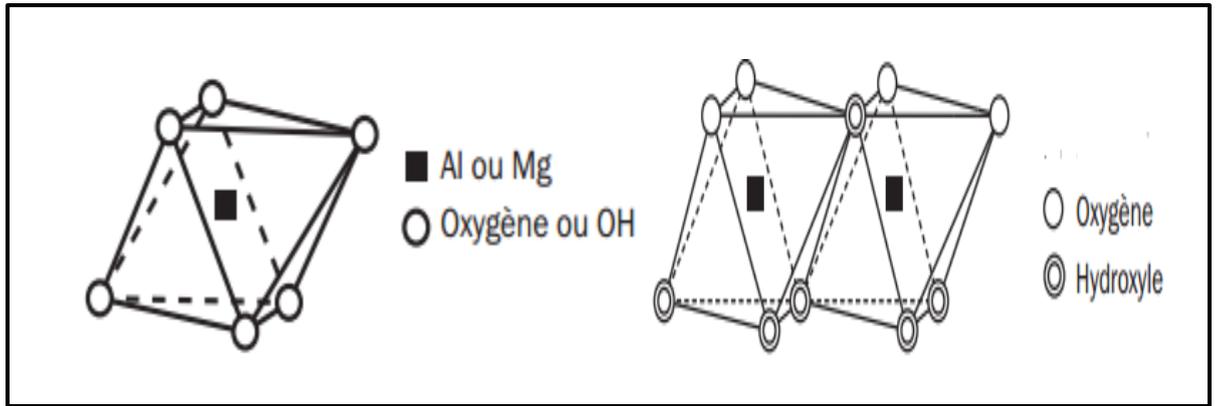


Figure II-5 : Représente un octaèdre et regroupement des octaèdres forme une couche plane

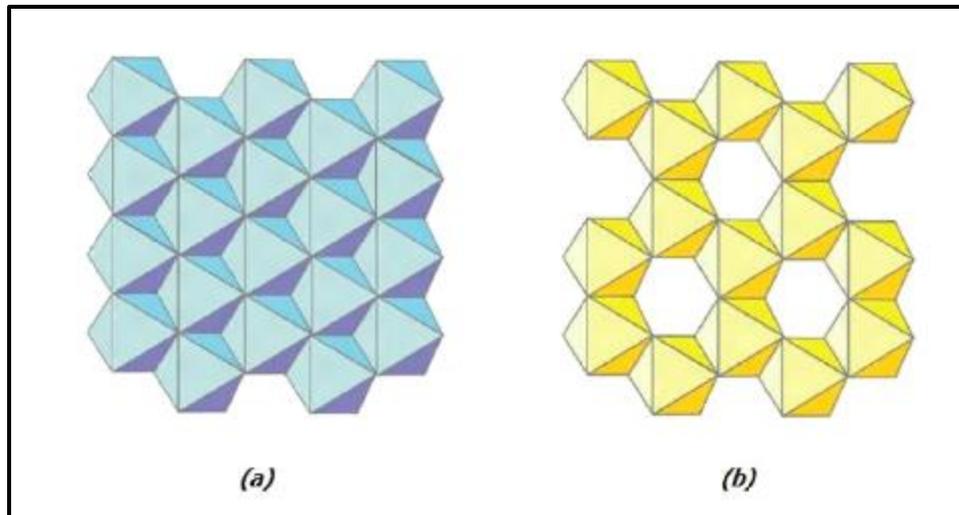


Figure II-6 : Représentation schématique des deux types de couches octaédriques (a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique [8]

II.3.3) Liaison entre les couches tétraédriques et octaédriques :

La liaison entre couches octaédrique et tétraédrique pour former les feuillets 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 (voir la figure 7). [66]

II.4) Types structuraux des phyllosilicates :

Il existe plusieurs types de phyllosilicates, les plus utilisés ont soit une structure de type (1:1) T.O. (tétraèdre - octaèdre) correspondent à la liaison entre une couche octaédrique et une couche tétraédrique, soit une structure de type (2:1) T.O.T. (tétraèdre - octaèdre - tétraèdre) sont composés d'une couche octaédrique centrale liée à deux couches tétraédriques.

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.

II.4.1) Type T.O. ou 1:1 :

La maille des phyllosilicates 1:1 contient 4 octaèdres occupés par Al^{+3} et par 4 tétraèdres occupés par Si^{+4} . La majeure partie des phyllosilicates 1:1 rencontrés dans les sols sont dioctaédriques avec de l'aluminium en position octaédrique. L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å. [67]

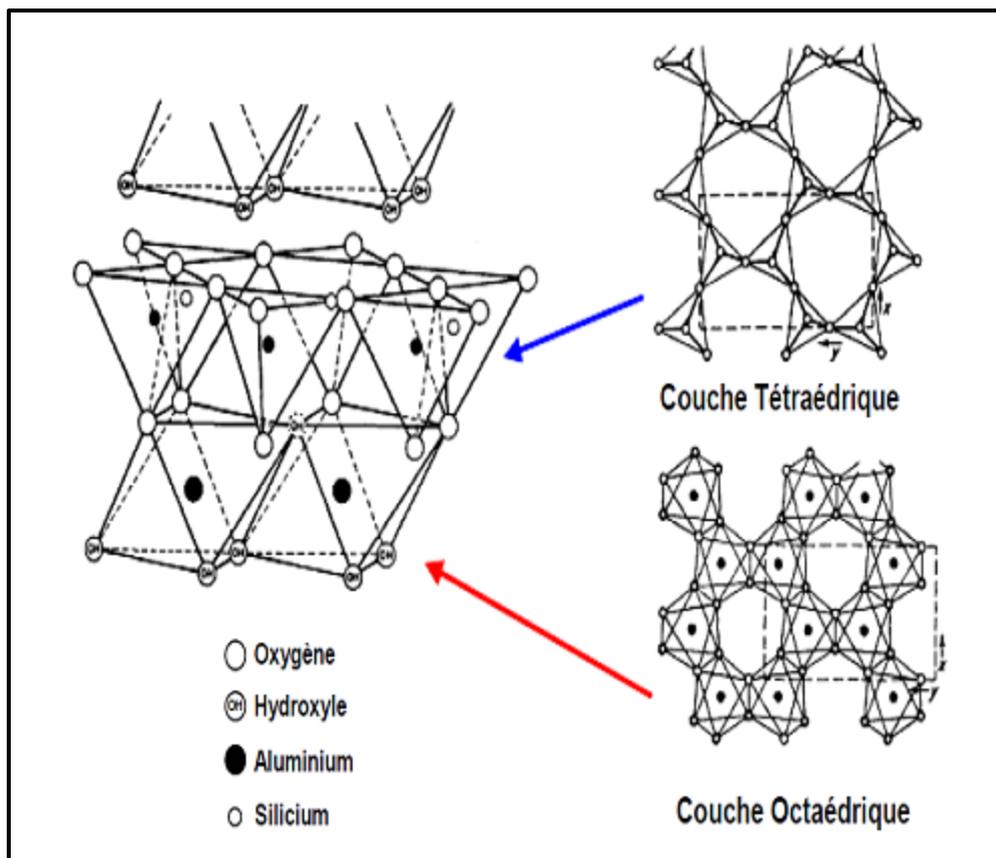


Figure II-7 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets.

II.4.2) Type T.O.T ou 2:1 :

Un deuxième mode d'agencement des unités structurales de base consiste à associer une couche tétraédrique de chaque côté de la couche octaédrique. C'est le sous-groupe des phyllosilicates 2:1, ou T.O.T.

Dans ce mode d'organisation deux oxygènes sur trois des plans d'oxygènes de la couche octaédrique sont les oxygènes apicaux des couches tétraédriques.

Le tiers des oxygènes non engagés sont hydroxylés et se trouvent au centre des cavités hexagonales (voir la figure N° 8). [68]

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 10 Å. [61]

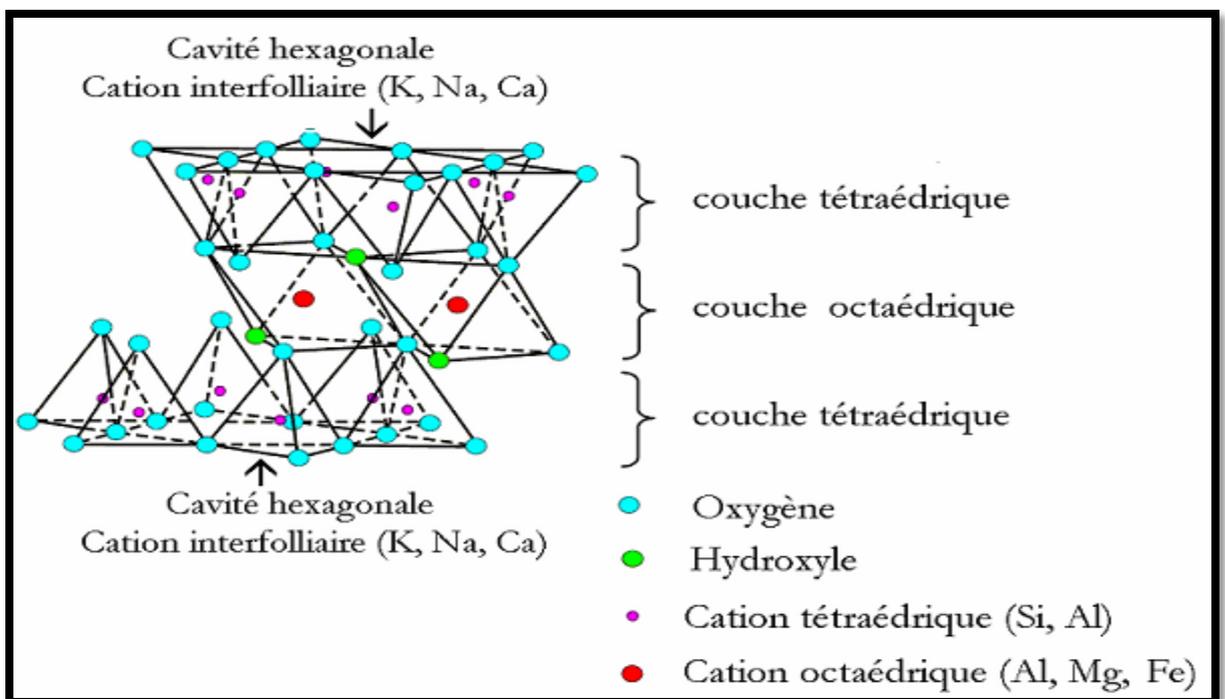


Figure II-8 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates T.O.T ou 2:1. [67]

II.5) Formules chimiques des phyllosilicates lamellaires :

La formule générale de feuille de silicate ou les phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium c'est $\text{Na}_2\text{O} (4-22) \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$. Le tableau suivant donne les formules chimiques de ces matériaux. [69]

Tableau II-1 : Formule chimique des phyllosilicates [69]

Phyllosilicates lamellaires	Formule chimique
Kanémite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
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	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

II.6) Classification des phyllosilicates lamellaires :

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

Liebau à donner la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et aluminosiliciques. Une telle classification est donnée dans le tableau N°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.[70.71]

Tableau II-2 : Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau. [70]

Dimension de la structure	Structure de Silicates	Rapport O/Si	Complexe Anionique
Bidimensionnelle	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4 \text{O}_{10}]^{-4}$
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8 \text{O}_{18}]^{-4}$
	Magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12} \text{O}_{26}]^{-4}$
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20} \text{O}_{42}]^{-4}$

II.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 (voir le tableau suivant). [72]

Tableau II-3 : Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet. [72]

Type de silicate en feuillet	Nom	Composition
Simple	Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$
	Makatite	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$
	Salinait	$\text{NaLiSi}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$
	KHSi_2O_5	KHSi_2O_5
	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}$	$\text{K}_{1.33}\text{Na}_{0.67}\text{Si}_2\text{O}_5$
	Si_2O_5	CsHSi_3O_7
Multiple	Octosilicate	$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{68}, 36\text{H}_2\text{O}$
	Magadiïte	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}, 11\text{H}_2\text{O}$
	Kenyaïte	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}, 10\text{H}_2\text{O}$

II.7) Les propriétés des phyllosilicates :

II.7.1) Adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz.

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu,

très variables selon la nature de ces interactions. Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface.

Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention.

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement.

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire. 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. [73]

Les cations divalents comme (Mg^{+2} , Ca^{+2}), facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire 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. [74]

Facteurs affectant l'adsorption :

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat [75].

A- Propriétés de l'adsorbat

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbat augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;
- La solubilité diminue ;

- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique). [75]

B- Propriétés de l'adsorbant

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivant de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique
- La distribution des tailles de pore
- La nature physico-chimique de la surface
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique). [75]

II.7.2) Echange des cations :

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC). On appelle capacité d'échange d'une argile, la quantité de cations que peut retenir sur son complexe absorbant à un pH donné. Ces cations sont les suivants : Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Al^{+3} , H^+ . Il existe également une capacité d'échange anionique. Cette capacité est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile Séché (calcinée) (mé/100gou encore, autrefois méq/100 g) ou en centi-moles. [76]

II.7.3) 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 polysilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les polysilicates acidifiés tels que la magadiïte-H et la kenyaïte-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure. La grande utilisation des polysilicates 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. [72]

II.8) Historique de la Magadiïte :

La magadiïte est un silicate naturel rare. Elle a été découverte avec la kenyaïte par Eugester dans le lit du lac magadi au Kenya, en 1967. D'autres gisements ont été découverts plus tard dans l'Oregon et en Californie.

La magadiïte appartient à la famille des polysilicates hydratés comme la makatite (autre minéral découvert dans le lac magadi), la Kanémitte, l'octosilicate et la Kenyaïte.

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'interaction 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 9 et 20 Å) (Voir tableau II-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 al.

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.

L'utilisation de la méthode de Rietveld a permis la résolution des structures de la kanémitte et du matériau RUB-18 (octosilicate ou encore ilerite) à partir des diffractogramme de rayons X sur poudre. [69]

Tableau II-4 : Caractérisation de la Magadiïte. [69]

Silicate	Formule pour 1 Na ₂ O	Distance interréticulaires d ₀₀₁ (Å)
Makatite	Na ₂ O.4SiO ₂ .5H ₂ O	9.03
Kanémité	Na ₂ O.4SiO ₂ .7H ₂ O	10.3
Octosilicate	Na ₂ O.8SiO ₂	11.0
Magadiïte	Na₂O.14SiO₂.10H₂O	15.6
Kenyaïte	Na ₂ .22SiO ₂ .10H ₂ O	20.0

II.9) Applications des phyllosilicates lamellaires :

Les phyllosilicates lamellaires peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que l'environnement (polluants adsorbants) et la catalyse (craquage dans l'industrie pétrolière : conversion des hydrocarbures dans le raffinage du pétrole et autres procédés typiques), l'adsorption et d'autres domaines tels que : pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseur et procédés de séparation de gaz.

Application environnementales (dépollutions) :

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 [77], les dioxines et les composés aromatiques. [78]

Chapitre III

Matériels et méthodes

III.1) Introduction :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiïte.

Alors premièrement, nous devons préparer le matériau microporeux Magadiïte. Après, Différents 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 Magadiïte dépend de ces derniers paramètres que nous avons mentionnés. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les équations du pseudo-premier-ordre et du pseudo-second-ordre. La capacité d'adsorption de Magadiïte à été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich.

III.2) Matériels :

L'appareillage utilisé dans cette étude est le suivant :

- Balance électrique
- pH-mètre
- Agitateur magnétique
- Spectrophotomètre UV-visible
- Centrifugeuse
- Pompe à vide
- Béchers
- Etuve
- Pipette gradué

III.3) Synthèse de Magadiïte-Na :

III.3.1) Les réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés pour synthèse de magadiïte est :

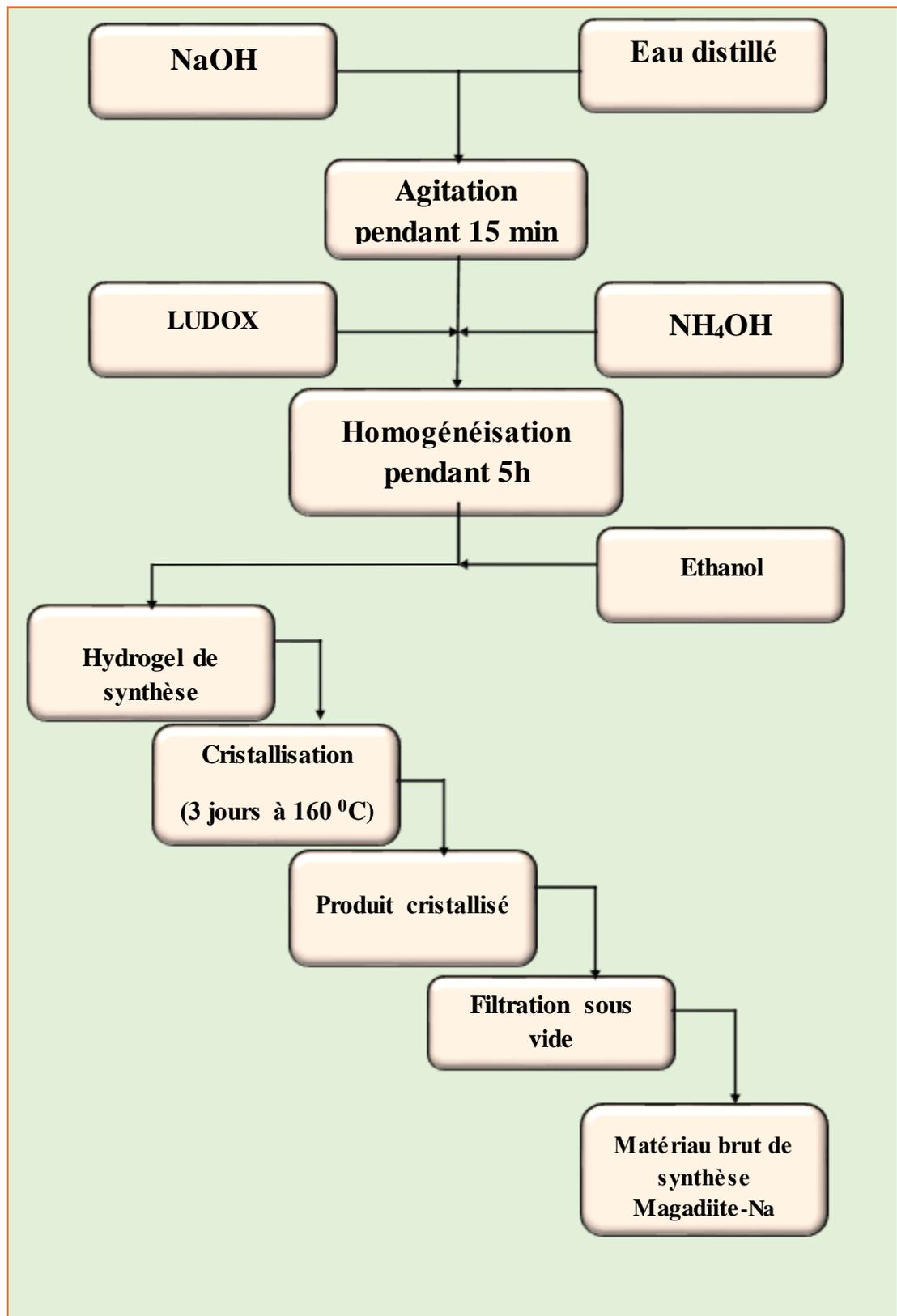
- L'hydroxyde de sodium NaOH (98%) ;
- Solution colloïdal Ludox 40% (40% SiO₂60% H₂O) ;
- Hydroxyde d'ammonium NH₄OH (32%) ;
- Ethanol C₂H₅OH (96%) ;
- Eau distillée ;

III.3.2) Protocole de synthèse de la Magadiite-Na :

Tout d'abord, nous devons préparer la solution alcalin de soude, on ajoutant le sel hydroxyde 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 un étuve chauffé à 150 °C pendant 3 jours.

Après ça le mélange est filtré et lavé à l'eau distillé. Le solide obtenu sera sécher dans un étuve à température 80 °C durant 24 heures. Finalement, on a obtiendra une poudre blanche.



La Figure III-1 : présente le protocole de synthèse de la Magadiite-Na utilisée.

III.3.3) Technique de caractérisations :**a) Diffraction des rayons X (DRX) :**

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par des longueurs d'onde allant de 0,1 à 10 Å. Toutefois, en cristallographie, ce sont surtout les rayons X de grande énergie, c'est-à-dire de courte longueur d'onde, qui sont utilisés (0,1 à 2,5 Å). Les distances interatomiques caractéristiques des solides sont de l'ordre de l'angström. Une sonde électromagnétique pouvant servir à l'étude de la structure microscopique des solides doit absolument avoir une longueur d'onde du même ordre de grandeur, d'où l'utilisation des rayons X en cristallographie. Les cristaux sont des réseaux naturels, dont les intervalles entre plans réticulaires sont aussi du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. [79]

b) Microscopie électrique à balayage (MEB) :

Cette technique a été utilisée pour étudier plus précisément la morphologie de certains échantillons obtenus. L'appareil utilisé au laboratoire est un microscope PHILIPS XL30. La préparation d'un échantillon consiste à déposer celui-ci sur un support recouvert d'une pastille de graphite à doubles faces adhésives. Celui-ci est ensuite métallisé (10 à 20 nm d'or) sous vide par pulvérisation cathodique à fin de rendre la surface des cristallites conductrices. [72]

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 $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation à 4500 rpm pendant 10 min. L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectrophotomètre [Spectroscan 40, Biotech Engineering Management CO.LTD. (UK)] à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda = 666 \text{ nm}$).

III.4.2) Etablissement la courbe d'étalonnage :

Des solutions étalons de BM de concentrations (4, 3.2, 2.4, 1.6, 0.8) mg.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 déterminé la masse optimale nécessaire pour élimination maximal de BM.

Pour cela, dans des béchers de 100 ml contenant 10 ml de solution BM concentration 4 mg.l⁻¹, on met une masse de matériaux variables (0.02, 0.0175, 0.015,0.0125, 0.01, 0.0075, 0.005, 0.0025) 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 mettre 10 ml d'une solution de BM de concentration 4 mg.l⁻¹ avec 0,005 g d'adsorbant et mélanger pour différentes périodes (120, 100, 80, 60, 40, 20) 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, 12) et nous devons utiliser NaOH et HCl pour contrôler le ph et nous le mesurons avec pH-mètre. Après nous mettons une masse de matériaux adsorbant 0.005g et sous agitation pendant 40min.

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

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

0.005 mg de Magadiïte ont été ajoutés à 10 mL des plusieurs solutions du bleu de méthylène dont la concentration initiale est de (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10) $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

III.5) Conclusion :

Dans ce Chapitre nous avons discuté comment préparer le Magadiïte 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

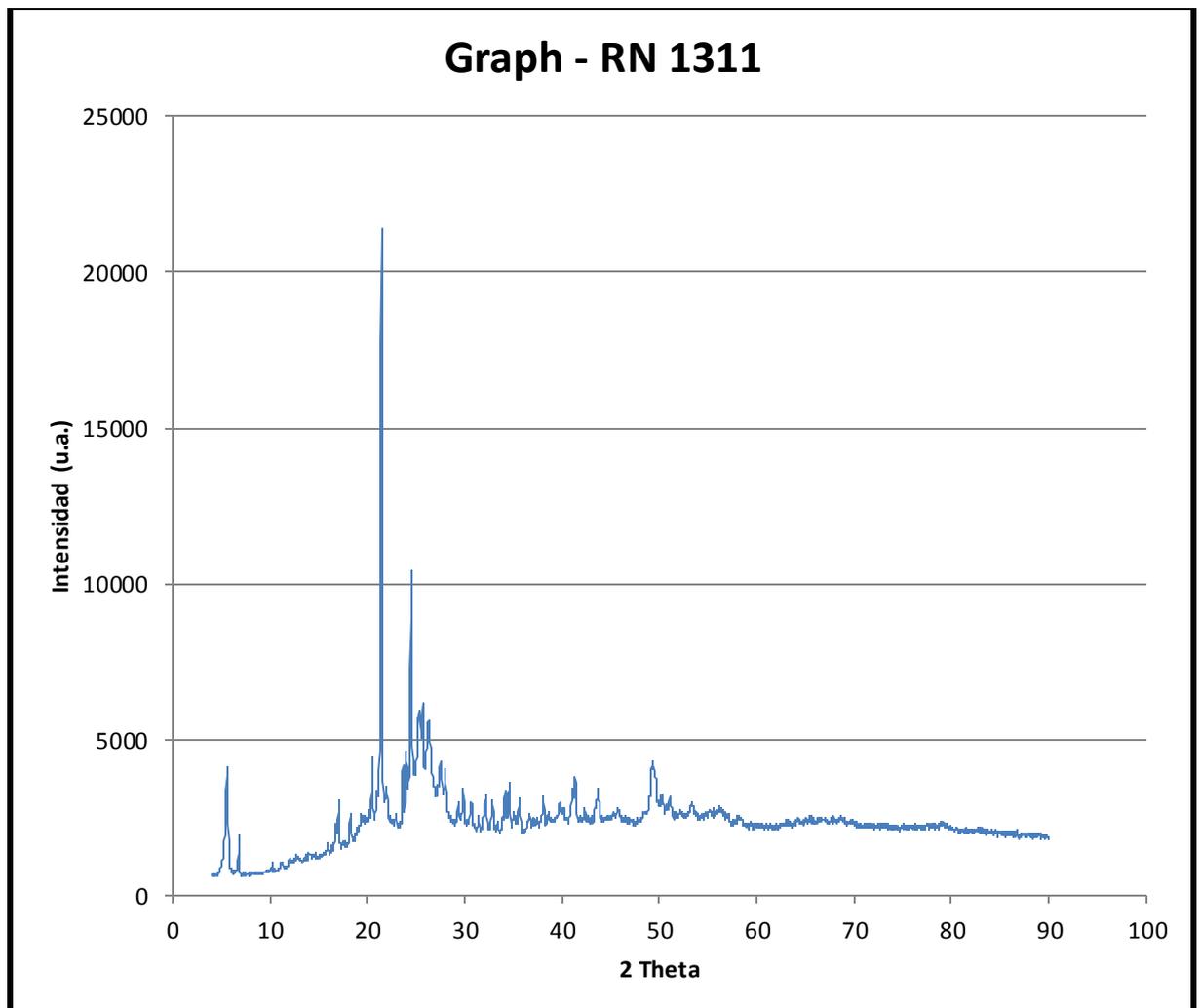
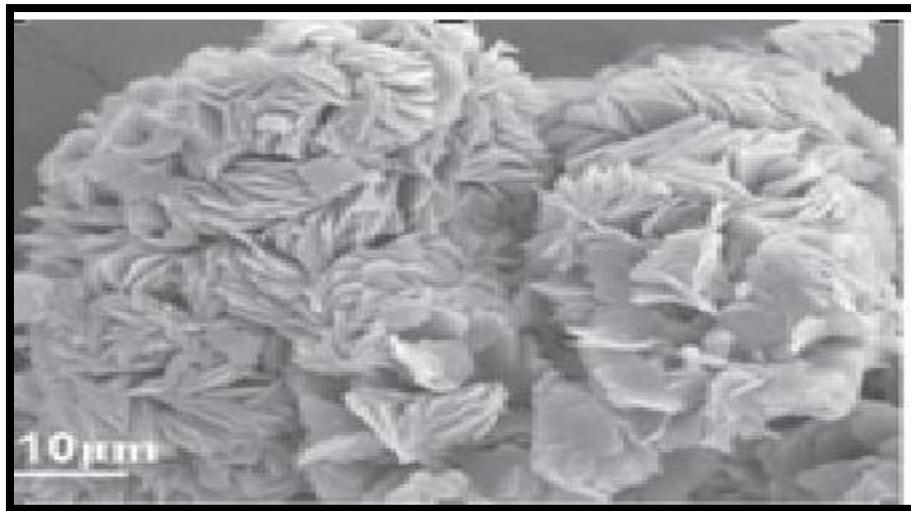
IV.1) Caractérisations :**1) Diffraction des rayons X :**

Figure IV-1 : Diffractogramme de rayons X de la Magadiite-Na synthétisée.

Cette figure représente le diffractogramme de rayons X de la Magadiite-Na synthétisée. Nous notons plusieurs réflexions 001 correspondant à une périodicité d_{001} de 15.6 Å. Un tel diffractogramme est caractéristique de la Magadiite-Na et est en accord avec les travaux de Brindley et la carte ICDD n°42-1350.

Cette analyse effectuée au niveau Université Marie Curie, 28049 Madrid.

2) Microscopie électrique à balayage (MEB) :



Figure

IV-2 : Microscope électronique à balayage de la Magadiïte-Na synthétisée.

La morphologie de la Magadiïte-Na synthétisée est présentée sur cette Figure. Les cristaux de la Na-Magadiïte se présentent sous forme d'agrégats ayant une morphologie sphérique. Les sphères ont un diamètre moyen d'environ 5 μm et sont constituées de pétales minces qui leurs donnent un aspect « rose de sables ».

Cette analyse effectuée au niveau Université Marie Curie, 28049 Madrid.

IV.2) Résultats d'éliminations de BM :

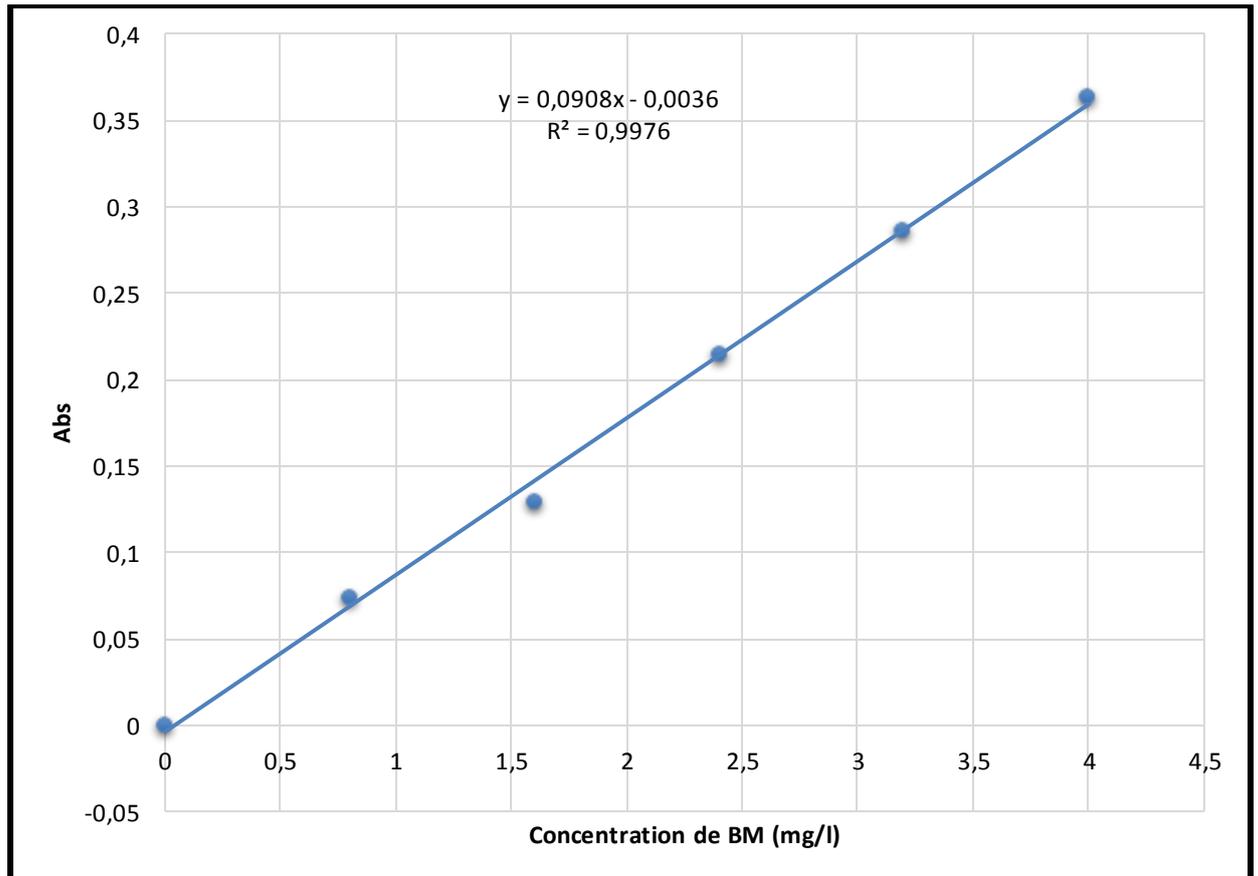
IV.2.1) courbe d'étalonnage :

Après avoir analysé les solutions de bleu de méthylène que nous avons préparées, nous obtenons les résultats que nous présentons dans le tableau IV-1.

La Figure (IV-3) indique une relation linéaire entre absorption et la concentration avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.99$.

Tableau IV-1 : résultats de la courbe d'étalonnage

C (mg/l)	4	3.2	2.4	1.6	0.8
Abs	0.364	0.286	0.214	0.129	0.074

**Figure IV-3** : courbe d'étalonnage de Spectrophotomètre UV-Visible de BM.

IV.2.2) 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 IV-2 : résultats de détermination la masse optimal de matériaux.

Masse (g)	Ci (mg/l)	Abs	Ce (mg/l)	Ads%	x/m
0.02	4	0,026	0,325	91,850	7,348
0.0175	4	0,013	0,182	95,429	7,634
0.015	4	0,025	0,314	92,125	7,370
0.0125	4	0,054	0,634	84,140	6,731
0.01	4	0,015	0,204	94,878	7,590
0.0075	4	0,013	0,182	95,429	7,634
0.005	4	0,004	0,083	97,907	7,832
0.0025	4	0,007	0,116	97,081	7,766

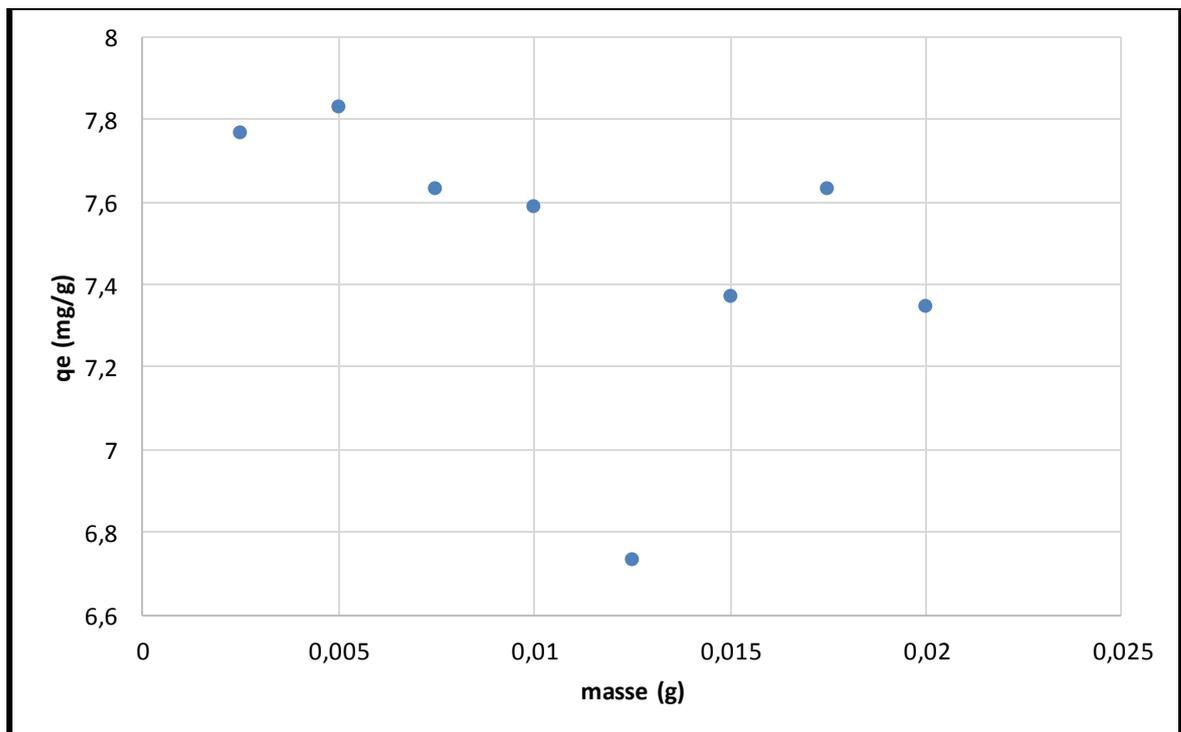


Figure IV-4 : influence de la masse d'adsorbant sur l'élimination de BM.

Après ces résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que la masse optimale est 0.005 g.

IV.2.3) Résultats de 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.

Les résultats obtenus à partir de cette analyse sont présentés dans le tableau IV-3 suivant :

Tableau IV- 3 : résultats de Détermination du temps d'agitation optimale d'élimination de BM.

Temps (min)	Ci (mg/l)	Abs	Ce (mg/l)	Ads %	x/m
5	4	0,211	2,363	40,914	3,273
10	4	0,109	1,240	68,997	5,519
15	4	0,094	1,074	73,127	5,850
20	4	0,017	0,226	94,328	7,546
30	4	0,014	0,193	95,154	7,612
40	4	0,01	0,149	96,255	7,700
60	4	0,024	0,303	92,400	7,392
80	4	0,025	0,314	92,125	7,370
100	4	0,012	0,171	95,704	7,656
120	4	0,021	0,270	93,226	7,458

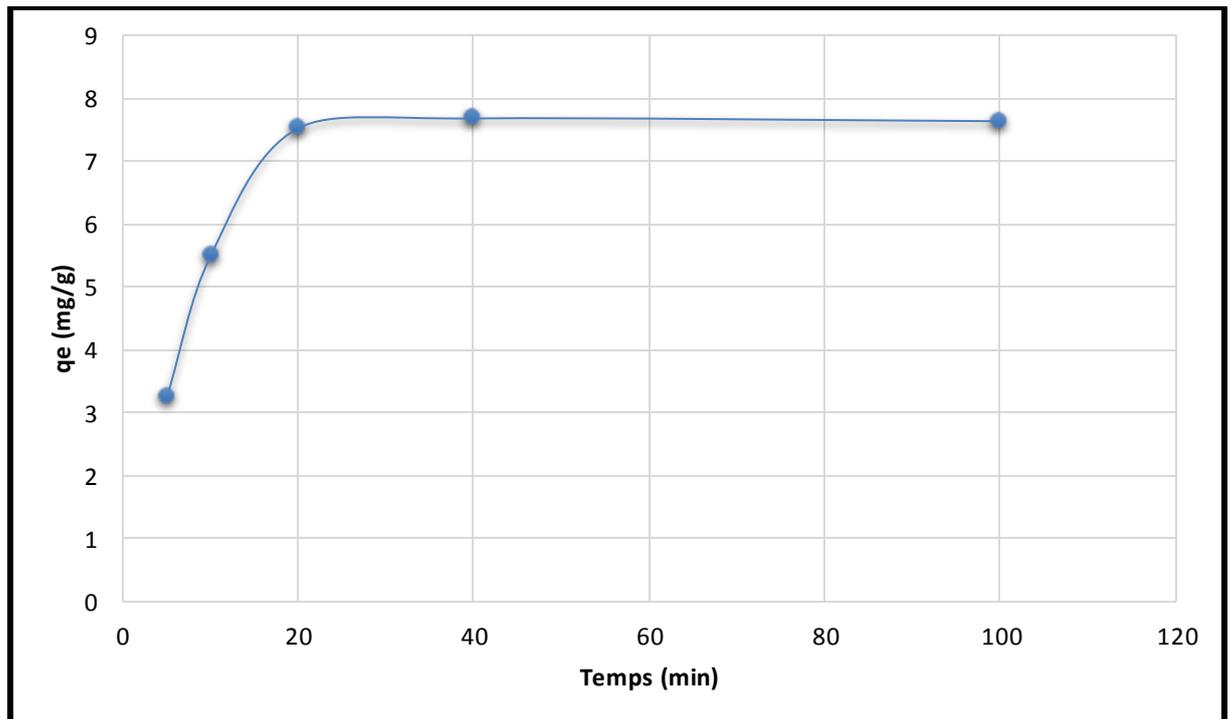


Figure IV-5 : influence du temps d'agitation sur l'élimination de BM.

Après ces résultats que nous avons obtenus, nous pouvons dire que le temps optimale d'agitation est 40 min.

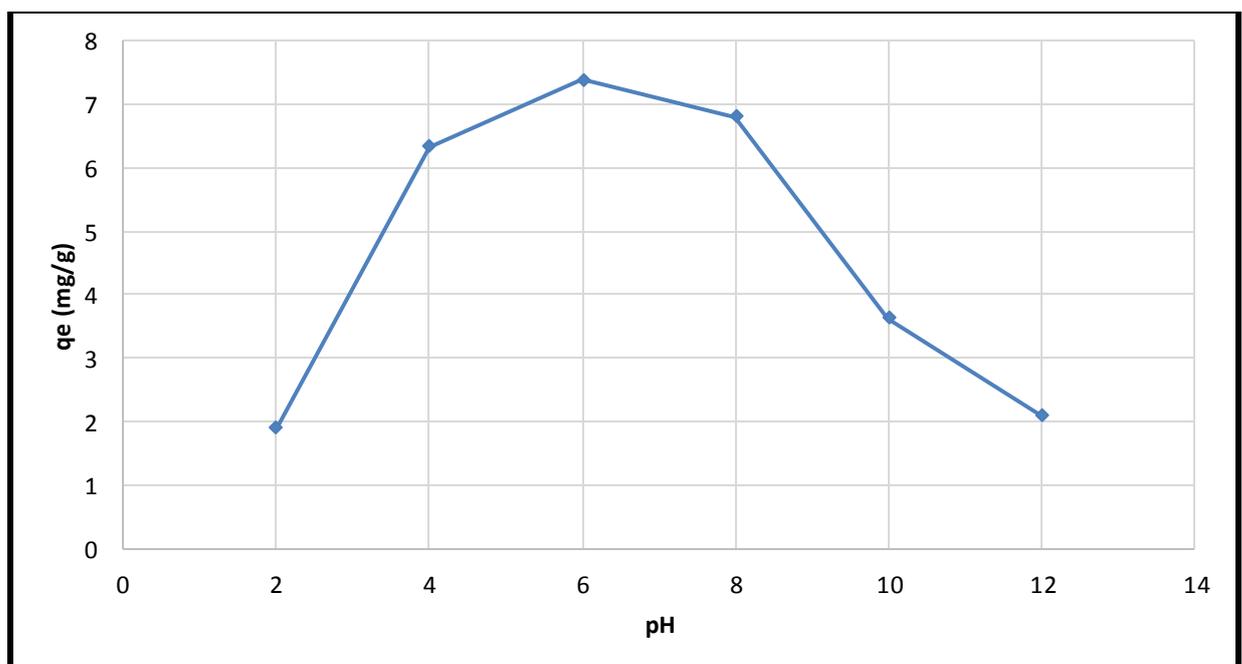
IV.2.4) Résultats de détermination la valeur optimale de PH d'élimination de BM :

Pour cette étude, nous avons besoin de préparer des solutions de PH différents (2, 4, 6, 8, 10, 12) et nous devons utiliser NaOH et HCl pour contrôler le pH et nous le mesurons avec PH-mètre. Après nous mettons une masse de matériaux adsorbant 0.005g et sous agitation pendant 40min.

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

Tableau IV-4 : résultats de Détermination la valeur optimale de PH d'élimination de BM.

PH	Ci (mg/l)	Abs	Ce (mg/l)	Ads %	q _e
2	4	0,273	3,046	23,843	1,907
4	4	0,072	0,832	79,185	6,334
6	4	0,024	0,303	92,4	7,392
8	4	0,051	0,601	84,966	6,797
10	4	0,195	2,187	45,319	3,625
12	4	0,265	2,95	26,046	2,083

**Figure IV-6** : 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= 6).

IV.2.5) Résultats de l'influence de la concentration initiale en colorant :

Les résultats de l'influence de la concentration initiale en colorant bleu méthylène présenté dans le tableau IV-5 :

Tableau IV-5 : Représenté les Résultats de l'influence de la concentration initiale en colorant.

C_i (mg/l)	ABS	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
1	0,0012	0,046	1,906
2	0,0065	0,105	3,788
3	0,016	0,211	5,577
4	0,025	0,311	7,377
5	0,051	0,6	8,8
6	0,067	0,777	10,444
7	0,101	1,155	11,688
8	0,124	1,411	13,177
9	0,165	1,866	14,266
10	0,195	2,2	15,6

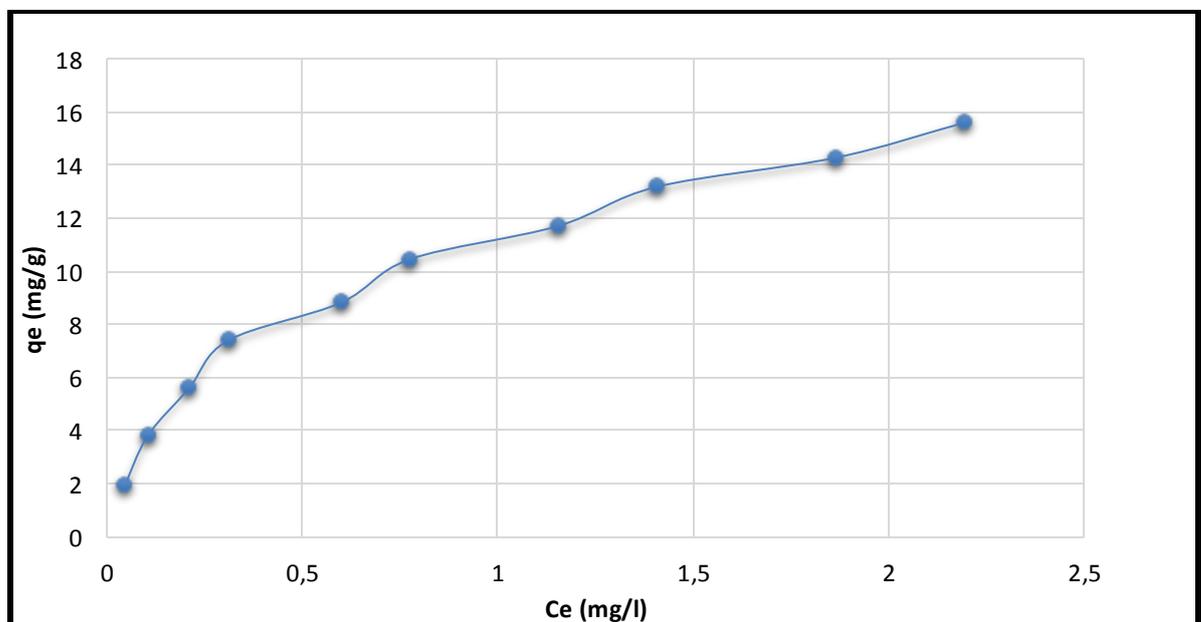


Figure IV-7 : l'influence de la concentration initiale en colorant BM.

A partir de la figure IV-7 on remarque que la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec la concentration.

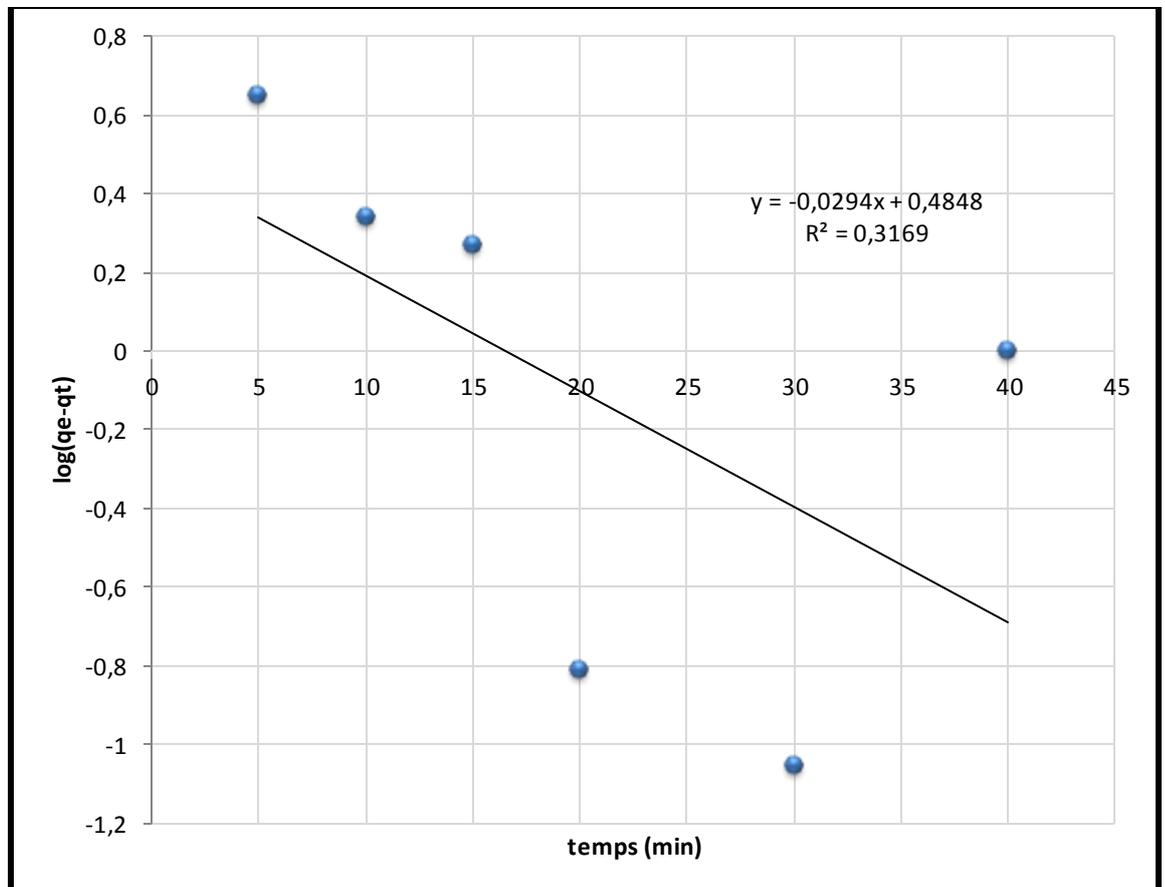
IV.3) Etude de la cinétique :**3) Modèles de Pseudo-Premier-Ordre (PPO) :**

Figure IV-8 : représentation du modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption d'une solution du colorant bleu de méthylène sur Magadiïte.

La **figure IV -8** montre que $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps est non linéaire. On en déduit que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur Magadiïte ne peut être décrite par une cinétique du pseudo-premier-ordre.

4) Modèle du Pseudo -Second –Ordre (PSO) :

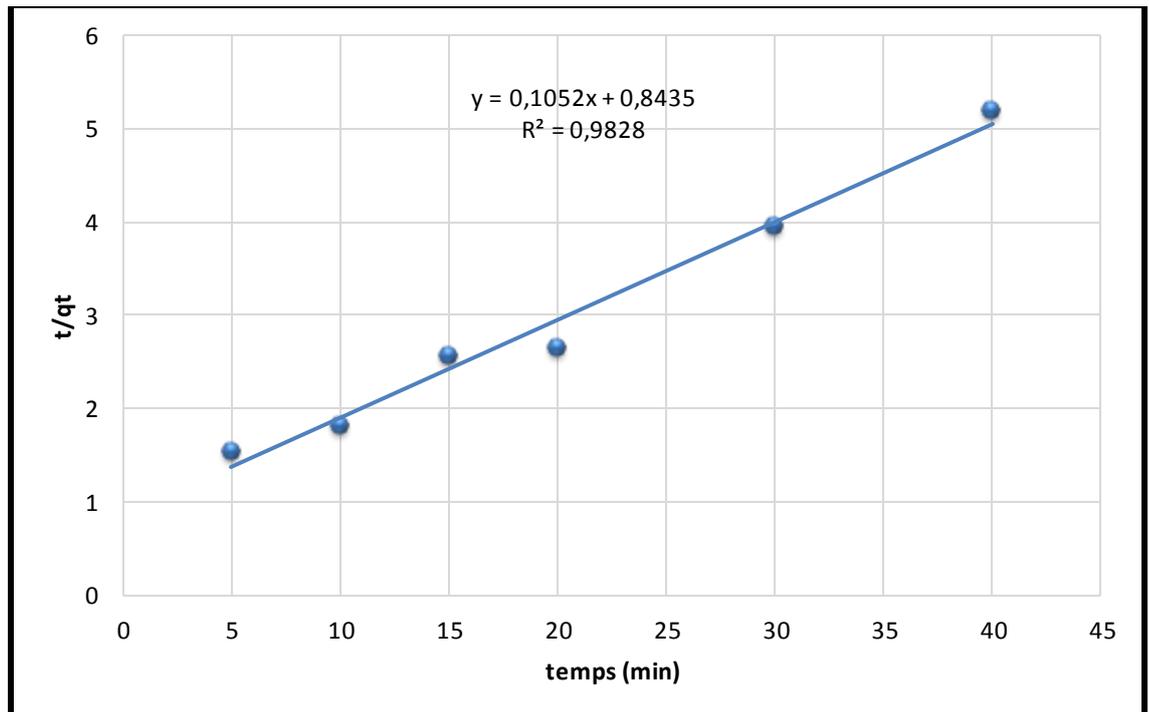


Figure IV-9 : représentation du modèle cinétique 'pseudo-second-ordre' pour l'adsorption d'une solution du colorant bleu de méthylène sur Magadiïte.

La représentation linéaire **Figure IV-9** de t/q_t en fonction du temps, les capacités d'adsorption à l'équilibre et les coefficients de corrélation calculés pour le pseudo-second-ordre (tableau IV-6), montrent que ce modèle peut décrire le comportement cinétique de l'adsorption du BM sur Magadiïte. En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1.

Tableau IV-6 : résultats de cinétique d'adsorption PSO de BM.

	Concentration (mg/l)	q_e (mg/g)	K_2 (mg/g.min)	R^2
Magadiïte	4	8.41	0.019	0.982

IV.4) Etude de l'isotherme d'adsorption :

Tableau IV-7 : résultats d'étude des isothermes d'adsorption.

Ci (mg/l)	ABS	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	Log(Ce)	Log (qe)	1/Ce	1/qe
1	0,0012	0,046	1,906	-1,330	0,280	21,428	0,524
2	0,0065	0,105	3,788	-0,976	0,578	9,473	0,263
3	0,016	0,211	5,577	-0,675	0,746	4,736	0,179
4	0,025	0,311	7,377	-0,507	0,867	3,214	0,135
5	0,051	0,6	8,8	-0,221	0,944	1,666	0,113
6	0,067	0,777	10,444	-0,109	1,018	1,285	0,095
7	0,101	1,155	11,688	0,062	1,067	0,865	0,085
8	0,124	1,411	13,177	0,149	1,119	0,708	0,075
9	0,165	1,866	14,266	0,271	1,154	0,535	0,07
10	0,195	2,2	15,6	0,342	1,193	0,454	0,064

1) Isotherme de Langmuir :

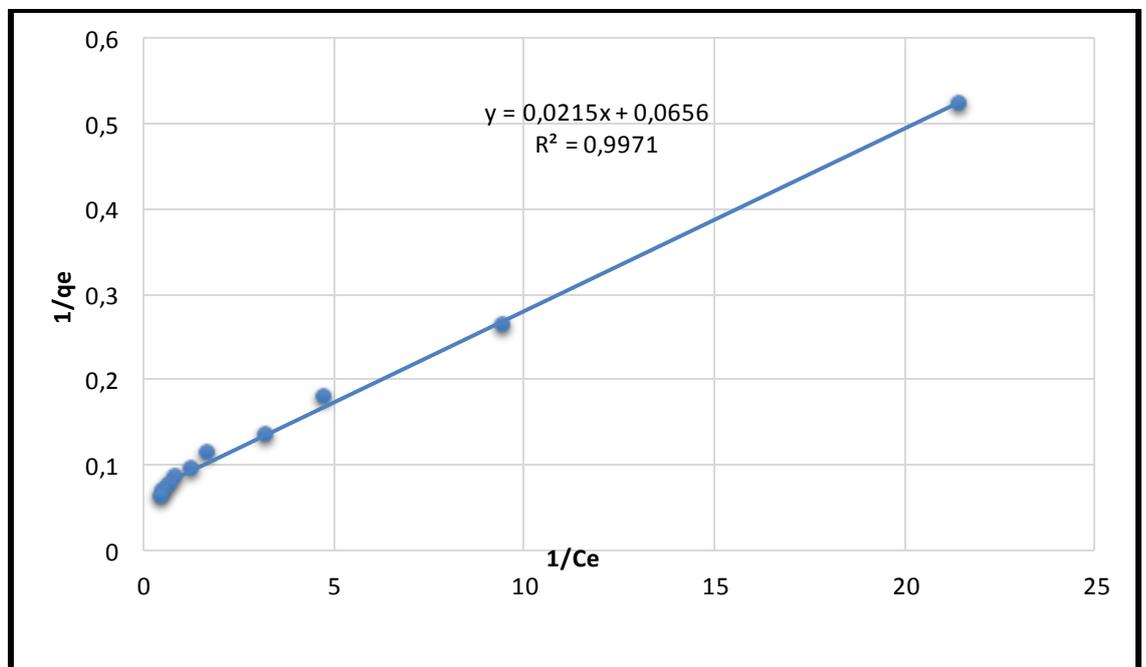


Figure IV-10 : l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de BM sur Magadiite.

Tableau IV-8 : résultat d'isotherme de Langmuir.

	q_{\max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2
Magadiïte	15.243	3.123	0.074	0.997

On constate (tableau IV-8) que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,997$ du modèle de Langmuir est très proche de 1 pour Magadiïte. 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 15.243 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 :

$$R_L = 1 / [1 + (K_L * C_0)] \quad 4.1$$

C_0 : est la concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

K_L : est la constante de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

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 0,074, qui indiquent que l'adsorption est favorable.

2) Isotherme de Freundlich :

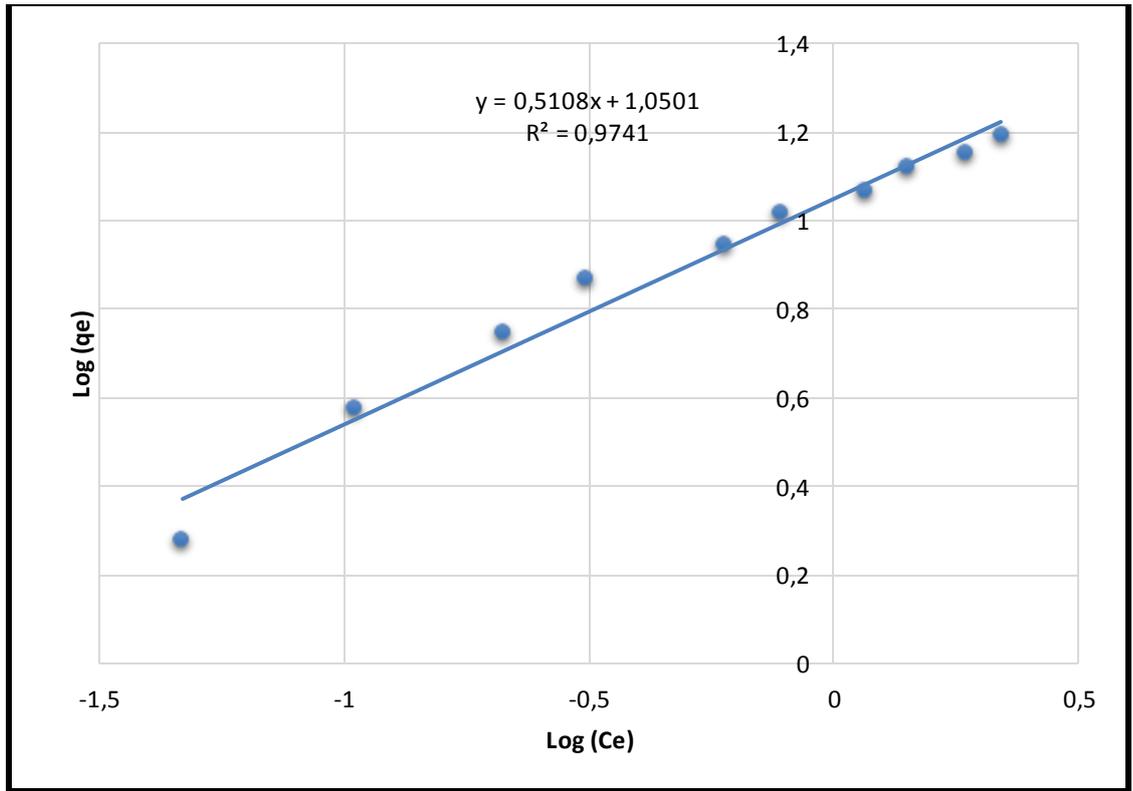


Figure IV-11 : l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de BM sur Magadiïte.

Tableau IV-9 : résultats d'isotherme de Freundlich.

	R^2	K_F	$1/n_F$
Magadiïte	0.974	11.248	0.51

On constate (tableau IV-9) que le coefficient de corrélation $R^2 = 0,974$ du modèle de Freundlich est très proche de 1 pour Magadiïte. Les valeurs de $1/n_F$ et K_F ont été obtenues, respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite $\text{Log}(q_e) = f(\text{Log}(C_e))$. La valeur numérique de $1/n_F = 0.51$ qui indiquent que l'adsorption est favorable.

IV.5) Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons discuté l'interprétation des résultats de caractérisations techniques de Magadiite synthétique et nous avons déterminé les valeurs optimales de quantité de matériau et le temps d'agitation et pH de solution et la concentration initiale, et nous avons étudiés la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Conclusion

Conclusion

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 eau distillée, source de sodium, source de silicium (LUDOX), et enfin l'éthanol.

Cette étude porte sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiite synthétique. Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption dépend 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, et nous avons déterminé la valeur optimale de ces paramètres : quantité de matériau 0.005g, temps d'agitation 40 min, pH = 6.

L'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur Magadiite montre que le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre.

Les isothermes d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur Magadiite sont décrites de manière satisfaisante par les deux modèles de Langmuir et Freundlich.

La capacité d'adsorption maximale, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir $q_{\max} = 15.243$ mg/g. Cette valeur montre que Magadiite synthétique présente une meilleure capacité d'adsorption des colorants.

Annexes

Annexe 1

Photo 1 : Balance électrique



Annexe 2

Photo 2 : Reacteur de synthèse



Annexe 3

Photo 3 : Formation d'hydrogele



Annexe 4

Photo 4 : Magadiite synthétique



Annexe 5

Photo 5 : solution mère et solution fille



Annexe 6

Photo 6 : étuve



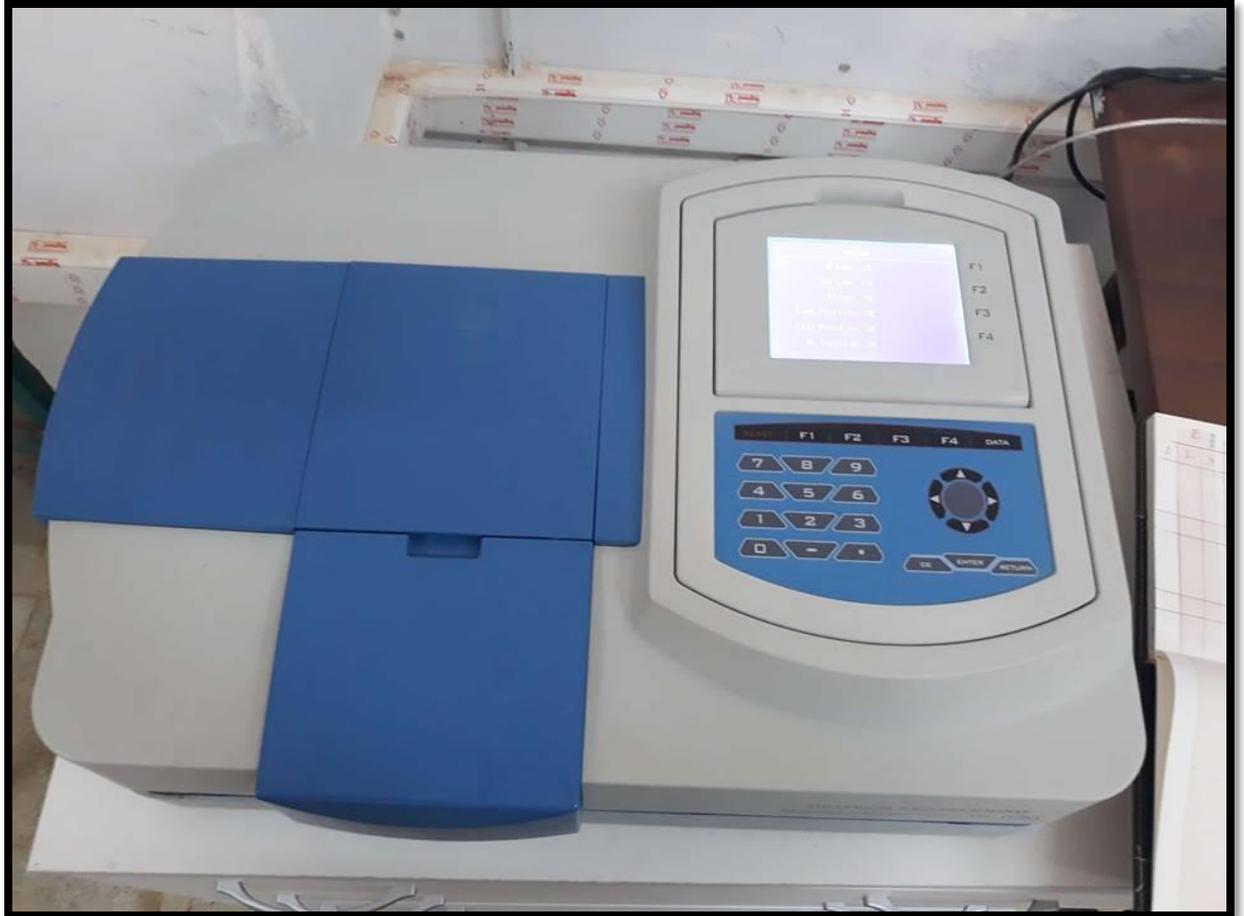
Annexe 7

Photo 7 : Montage filtration sous-vide



Annexe 8

Photo 8 : Spectrophotomètre UV-Visible



Annexe 9

Photo 9 : Centrifugeuse



Référence

Référence

- [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, Saudi Arabia,
- [2] (Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Ts eng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, 525- 531.)
- [3] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15^{ème} édition. Dunod éditeur (1990).
- [4] J. Majault. Textiles chimiques, fibres modernes, Editions Eyrolles, 161.
- [5] Les colorants, Données encyclopédies, Copyright Hachette Multimédia/Hachette livre, tout droits réservés.(2001).
- [5] Y. Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolorisation of dye wastewater, Review. Bioresource technology. 79 (2001)251-262
- [7] ARTICLE Auteurs : Sophie De Reguardati et William Barthe, enseignants de physique chimie "Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques"
- [8] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition Paris(1989).
- [9] G. P. A. Turner: Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour, Chapman and Hall, USA; 3^{ème} Edition (1988)
- [10] Article, auteurs Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, Dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira and Ridha Mosrati, Revue des sciences de l'eau "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement"
- [11] Djebri Manel Yasmine sur le thème préparation de membranes chitosane/montorillonites application a la retention de vert de malachite diplôme du master université Abou Beker Belkaid – Telemcen-
- [12] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43(1991); 109–142.
- [13] P. F. Gordon et al: Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [14] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [15] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [16] M. Stolte, M. Vieth, ActaEndosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [17] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. Catal Today. 53(1999)51-59.

Référence

- [18] GOUARIR Borhane mémoire de présente pour obtenir le diplôme de Mgister. Thème Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux.
- [19] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [20] Lamri NAIDJA. Mmoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie 'Elimination du coloratn orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ' option : chimie analytique, physique et environnement.
- [21] 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.
- [22] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [23] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693–697.
- [24] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals 36 (1988) 214-224.
- [25] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 8074–8082.
- [26] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme (2006)
- [27] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal 162 (2010) 250–256.
- [28] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. Journal of Hazardous Materials B 84 (2001) 57–71.
- [29] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 70–80.
- [30] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 53–60.
- [31] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. Journal of Quantum Information Science 1 (2011) 69-72.
- [32] P. Barriot, V. Danel: Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999)

Référence

- [33] Fatima Zahra SAIDI Mémoire de : MAGISTER En Chimie Option : Chimie Inorganique et Environnement. Etude d'Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM
- [34] Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.
- [35] Little L.W., Chillingworth M.A., in Reports on selected dyes and their effect, Editor ; American Dye Manufacturers Institute, 1974, New York,.
- [36] Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [37] Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91 (1995) 352-359.
- [38] Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* 23 (1993) 249-324.
- [39] Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E., Mutagenicity testing of some commonly used dyes, *Appl. Environ. Microbio.* 42 (1981) 641-648.
- [40] Rosenkranz H.S., Klopman G., Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (1990) (2) 137-146.
- [41] Cartwright R.A., Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.* (1983) 4913- 4919.
- [42] Chung K.T., Cerniglia C.E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277 (1992) 201-220.
- [43] Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30 (1992) 635-660.
- [44] J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [45] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [46] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.

Référence

- [47] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass Int. J. Environ. Sci. Technol. (2012) sous presse.
- [48] Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006)
- [49] B. D. Cullity. Elements of X-Ray Diffraction. Edition Addison-Wesley Publishing Co, (1956) 98-99.
- [50] 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).
- [51] MEMOIRE Présenté par : Rechache 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
- [52] 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
- [53] [Memento technique, 1989] : (toxicité des colorants)
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] Article rédigé par Serge Moreau (Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants), relu par Hélène Soyer (professeur agrégée à l'ENS).
- [57] DUMAT.C, STAUNTON.S: Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances, J. Environ. Radio act, 46(2), (1999), 187-200.
- [58] R.A. Fletcher, D.M. Bibby, Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the presence of various anions, Clays Clay Miner. 35 (1987), 318-320.
- [59] I.A. Crone, K.R. Franklin, P. Graham, J. Mater. Chem. 5 (1990), 2007-2011.
- [60] H.P. Eugster, Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, Science, 157 (1967), 1177-1180.

Référence

- [61] Fares FENNICHE, Makhlouf CHOUIREB. Thèse de master Application d'un matériau microporeux (Magadiite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital. Université de Ghardaia.
- [62] Batouche Khaled. Thèse de Magister : Intercalation de liquide ionique dans les argiles. Spécialité chimie analytique, option chimie de l'environnement. Université de Constatine.
- [63] White R. E., Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186 (1999).
- [64] Abdelhadi EL HACHMI. Master fondamentale Chimie. Thème : Argile et minéraux argileux : propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdes. Université Abdelmalek Essaadi
- [65] Michel Rautureau Maître de conférences, Université d'Orléans (fiche détaillées argiles)
- [66] PHYLLOSILICATES DES SOLS : DEL'IDENTIFICATION A LA QUANTIFICATION
Laurent Caner HAL archives-ouvertes.fr
- [67] R. Stevens, Géologie-surv., Bull, 950, 1945, 101.
- [68] M. MINET Jérôme. Thèse pour obtention le diplôme de doctorat. Thème : Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides. Université de Paris-Sud U.F.R scientifique d'orsay.
- [69] CHACHOU FATIMA. Mémoire Pour l'obtention du diplôme de Magister Option : Chimie des Matériaux Thème : Synthèse de la magadiite et des composites magadiite- polysaccharides - Tests antibactériens. Université D'Oran Es-Sénia
- [70] 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-pillared derivatives". Clay Minerals 40, 2005, 369-378.
- [71] Liebau.F, Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [72] B.HANANE, Utilisation de la Magadiite dans l'élimination des métaux lourds : cas du plomb. Thèse de master, Université du Ghardaia.
- [73] T.ZOLTAL, amer .Mineral ,p45, 1960,960

Référence

[74] I.KOSTOV, *Geochem Mineral ,Petrol*. Volume 1, 1975.

[75] Lajoie S. (1999). « Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite » mémoire pour obtention du grade de maîtres des sciences de l'université de Laval.

[76] Marc X. Reinholdt. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2001. Français.

[77] 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.

[78] BRENN.U, SCHWIEGER.W, KAREGE.H.G, In Proc. 12th Inter.Zeolite

[79] [B. AICHA. Préparation de nouveaux matériaux microporeux a piliers de titane à partir de la kenyaïte-Na, Thèse de magister, Université d'Oran, 2007.]