

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

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابه

FACULTE : Sciences de l'ingénierat
DEPARTEMENT : Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude
Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER II

DOMAINE : Sciences et technologie

FILIERE : Génie des procédés

OPTION : Génie chimique

Thème

**Élimination D'un Colorant Basique en
Solution Aqueuse Par une Bentonite Purifiée**

Présenté par :
NECIB Bouthaina

dirigé par
ZABAT Nacéra

Jury de soutenance :

FERTIKH Nadia
KHALEF Nabila
ZABAT Nacéra

Président
Examinateur
Rapporteur

professeur
professeur
MCA

Université d'Annaba
Université d'Annaba
Université d'Annaba

Promotion : Juin 2019

Remerciements

Tout d'abord je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.

Le travail de recherche qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au Laboratoire du département de Génie des Procédés, de l'Université Badji Mokhtar Annaba (UBMA), sous la direction de Dr Zabat Nacéra .

J'adresse mes vifs remerciements à ma Directrice de mémoire, Dr Zabat.Nacéra pour avoir accepté de me prendre sous sa direction et surtout pour l'intérêt particulier qu'elle a accordé pour ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury Pr FERTIKH NADIA et Pr KHELAF NABILA de m'avoir honoré par leur présence et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin je remercie tous les enseignants de Génie des Procédés, qui ont contribué à ma formation, sans oublier ceux qui nous ont aidés de près ou de loin chacun selon ses moyens pour la réalisation de ce travail.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à :

Mes chers parents (Nouri et Fatiha) qui m'ont soutenu et encouragé dans ma carrière universitaire et à la réalisation de ce travail que dieu les garde.

Mes chères sœurs et frères ;

Mes neuves et nièce (Ranwa ; Zaki ; Abrar ; Med) ;

A mes proche amies NAIMA ; ROCHDI ; AYMEN.

*A tous mes amies MARIEM ; LILYA ; IBTISSEM ; ABIR ;
CHAHINEZ ; NABILA.*

A la mémoire de Ma grande mère YAMINA qui est toujours dans mon cœur.

Et toute la famille Necib.

Liste des figures

Figure I.1 : Structure de colorants azoïques.....	4
Figure I.2 : Structure de colorants triphénylméthanés.....	5
Figure I.3 : Structure de colorants anthraquinoniques.....	5
Figure I.4 : Structure de colorantes xanthines.....	6
Figure I.5 : Structure de colorants indigoïdes.....	6
Figure I.6 : Structure de phtalocyanines.....	6
Figure I.7 : Structure des colorants nitres et nitrosés	7
Figure I.8 : Structure des colorants de cuve.....	8
Figure I.9 : La structure chimique de bleu de méthylène	12
Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.....	17
Figure II.2 : phénomène d'adsorption chimique et physique	18
Figure II.3 : Mécanisme d'adsorption	19
Figure II.4 : les isothermes d'adsorption.....	24
Figure III.1 : Représentation de la couche Octaédrique.....	28
Figure III.2 : Représentation de la couche tétraédrique.....	28
Figure III.3 : Représentation de la couche interfoliaire.....	29
Figure III.4 : Structure de la Montmorillonite.....	32
Figure III.5 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	33
Figure IV.1 : Déférent appareillage de laboratoire	42
Figure IV.2 : Purification de l'argile.....	43
Figure IV.3 : Lavage par H ₂ O ₂	44
Figure IV.4 : Organigramme de la purification de la Bentonite brute.....	45
Figure IV.5 :Détermination de pH(pzc) des bentonite.....	47
Figure IV.6 : Spectroscopie optique du Bnt-Na.....	48
Figure IV.7 : Spectroscopie optique du Bnt-brut.....	48
Figure IV.8 : Photos au MEB de Bnt-Na à différente échelles	49

Figure IV.9: Photo au MEB de Bnt-brut à différentes échelles	50
Figure IV.10: Diffractogramme DRX des bentonites brute et purifiée.....	51
Figure IV.11: Courbe de balayage de BM.....	53
Figure IV.12 : Courbe d'étalonnage de BM.....	54
Figure IV.13 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse des adsorbants.....	55
Figure IV.14 : Evolution du rendement d'adsorption de BM en fonction du temps de contact.....	56
Figure IV.15 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH.....	57
Figure IV.16 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps à différentes concentrations initiales du BM.....	59
Figure IV.17 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des concentrations initiales du BM à 100 min.....	60
Figure IV.18 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction du temps à différentes températures du BM [BM] = 5ppm, MBnt = 0.005g , pH=5,8).....	61
Figure IV.19 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des températures du BM [BM] = 5ppm, MBnt = 0.005g, pH=5,8) à 60 min.....	61
Figure IV.20 : Balayage de la solution initiale de BM avant adsorption 5mg/L.....	62
Figure IV.21: Balayage de BM après adsorption sur Bnt-brute (Co=5mg/L ; m=0.005g pH=5,8 ; Tamb ; t=60min).....	62
Figure IV.22 : Balayage de BM après adsorption sur Bnt-Na (Co=5mg/L ; m=0.005g,pH=5,8 ; Tamb ; t=60min).....	62
Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite sodique.....	63
Figure IV.24 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur Bnt-Na.....	64
Figure IV.25: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur Bnt-Na.....	65
Figure IV.26: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du BM sur Bnt-Na.....	65

Figure IV.27 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na.....	67
Figure IV.28 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na.....	68
Figure IV.29: Modélisation de la cinétique d'adsorption du de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na.....	68
Figure IV.30 : Modélisation de la cinétique d'adsorption modèle d'Elovich à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na.....	68

Liste des Tableaux

<i>Tableau I.1:</i> Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène.....	13
<i>Tableaux III.1:</i> Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leur espèce.....	30
<i>Tableau III.2:</i> l'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs.....	35
Tableau IV.1: Quelques paramètres de la bentonite purifié	47
Tableau IV.2: Linéarisation des équations des modèles étudiés.....	64
Tableau IV.3 : Paramètres d'adsorption et validation des modèles étudiés pour BM sur Bnt-Na.....	65
Tableau IV.4: Formes des modèles cinétiques étudiés.....	67
Tableau IV.5 : les valeurs théorique calculé selon les 4 modèles cinétiques.....	69

Liste d'abréviations

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

q_e : Quantité d'adsorption adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/l).

BM : Bleu de méthylène.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

HCl : Acide de chlorhydrique.

Bnt-Na : Bentonite Sodique.

Bnt-brute: Bentonite brute.

λ : Longueur d'onde (nm).

ppm: (mg/l).

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude cinétique de l'adsorption de Bleu de méthylène en milieux aqueux par une bentonite brute et sodique. Cette argile a été caractérisé afin d'examiner ces propriétés d'adsorption. L'analyse quantitative du colorant a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Les meilleures conditions d'adsorption ont été déterminés en faisant varier différents paramètres tels que le temps d'agitation, la concentration d'adsorbat, le pH initial, la masse d'adsorbant et la température. L'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir. Les résultats cinétiques sont mieux décrits par l'expression du modèle de diffusion intraparticulaire .

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة قوة حركية الامتصاص الملون ازرق المثيلين في وسط مائي بواسطة طين من نوع بنتونيت معالج و الخام. التحليل الكمي للملون تمت متابعته بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقد تم تحديد أفضل ظروف الامتزاز من خلال تغيير العوامل الفيزيائية والكيميائية المختلفة وهي : تركيز الممتزج, درجة الحموضة, وقت المزج, درجة الحرارة, إضافة إلى كمية الطين المعالج و الخام المستعملة. ، يتم وصف الامتزاز بشكل جيد من خلال نموذج لانجمير, فراندليش و الوفي تش. ويتم وصف النتائج الحركية بشكل أفضل من خلال نموذج الدرجة الأولى الزائف, الدرجة الثانية الزائفة.

Summary:

The objective of this work is the kinetic study of the adsorption of methylene blue in aqueous media by sodium and crude bentonite. This clay has been characterized to examine these properties. Quantitative dye analysis was followed by UV-Visible spectrophotometry. The best adsorption conditions were determined by varying various physico-chemical parameters such as agitation time, adsorbate concentration, initial pH, adsorbent mass and temperature. The adsorption is well described by the Langmuir, Freundlich and Elovich model, the kinetic results are best described by the pseudo first order model, pseudo second order.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Liste des Abréviations	
Résumé	
Introduction générale	1
Références Bibliographiques	3
Chapitre I : Généralités sur Les Colorants	
I.1- Historique	4
I.2-Classification des colorants	4
I.2.1-Classification selon leur structure chimique	4
I.2.1.1-Les colorants azoïques	4
I.2.1.2-Les colorants triphénylméthanes	5
I.2.1.3-Les colorants anthraquinoniques	5
I.2.1.4-Les colorantes xanthines	5
I.2.1.5-Les colorants indigoïdes	6
I.2.1.6-Les phtalocyanines	6
I.2.1.7-Les colorants nitres et nitrosés	7
I.2.2-Classification tinctorial	7
I.2.2.1-Colorants acides ou anioniques	7
I.2.2.2-Les colorants basiques ou cationiques	7
I.2.2.3-Les colorants de cuve	7
I.2.2.4-Les colorants directs	8

Sommaire

I.2.2.5-Les colorants à mordants	8
I.2.2.6-Les colorants dispersés	8
I.2.2.7-Colorants réactifs	9
I.3-Utilisations et applications des colorants	9
I.4-Toxicité des colorants synthétiques.....	9
I.5-Impact des rejets de colorants	10
I.5.1-Dangers évidentes	11
a-Eutrophisation	11
b-Sous-oxygénation	11
c-Couleur, turbidité, odeur	11
I.5.2-Dangers à long terme	11
a-Persistance.....	11
b-Bioaccumulation	11
c-Sous-produits de chloration (SPD)	11
I.6-Bleu de méthylène	12
I.6.1-Définition	12
I.6.2-Utilisation du bleu de méthylène.....	12
I.6.3- Toxicité du bleu de méthylène	13
I.7- Méthodes de traitement	14
Références Bibliographiques.....	15
 Chapitre II : Généralités sur L'Adsorption	
II.1-Définition	17
II.2-Types d'adsorption	17
II.2.1 Adsorption Physique (Physisorption)	18

Sommaire

II.2.2- Adsorption Chimique (Chimisorption)	18
II.3-Facteurs influençant l'adsorption.....	19
II.4-Mécanisme d'adsorption	19
II.5-Domaine d'application de l'adsorption	20
II.6-La capacité d'adsorption	20
II.7-Modèles d'isotherme d'adsorption	20
II.7.1-Modèle de Langmuir.....	21
II.7.2-Modèle de Freundlich	22
II.7.3-Modèle d'Elovich.....	22
II.8-Cinétique d'adsorption.....	22
II.9-Classification des isothermes d'adsorption.....	23
II.10-Différents types d'adsorbants.....	24
Références Bibliographiques.....	25
 Chapitre III : Généralités sur Les Argiles	
III.1-Généralité sur les argiles	27
III.2-Structure des argiles (minéraux argileux)	27
III.3-Classification des argiles.....	29
III.4- Les argiles montmorillonites (les Bentonites).....	31
III.4.1-Origine de Bentonite	31
III.4.2-Définition	31
III.4.3-Structure de la bentonite.....	31
III.4.4-Formule chimique de la montmorillonite	32
III.4.5- La structure multi-échelle de la montmorillonite	32

Sommaire

a- Le feuillet.....	33
b- La particule.....	33
c- Les agrégats.....	33
III.4.6-Types de bentonites.....	34
a-Bentonites naturelles	34
b-Bentonites activées	34
III.4.7-Application de la bentonite	34
III.4.8-Propriétés des minéraux argileux.....	36
a- La surface spécifique.....	36
b- La capacité d'échange cationique CEC.....	36
c-Propriété De Gonflement	37
III.4.9-Charges des surfaces argileuses	37
III.4.10-Activation des argiles.....	37
Références Bibliographiques.....	39
 Chapitre IV : Partie Expérimentale	
IV.1-Introduction.....	41
IV.2-Matériels et réactifs	41
IV.2.1-Verrerie de laboratoire	41
IV.2.2-Appareillage	42
IV.2.3-Produits utilisés.....	43
IV.3- Préparation de l'adsorbant	43
IV.3.1- Purification de la bentonite	43
IV.4- Caractérisation de l'adsorbant.....	46

Sommaire

IV.4.1 Analyse chimique	46
IV.4.1.2- Taux d'humidité.....	46
IV.4.1.3- Indice de gonflement (IG).....	46
IV.4.1.4- Mesure du pH.....	46
IV.4.1.5- pH de point de charge nulle ($pH_{(PZC)}$)	47
IV.4.1.6- Spectroscopie optique :.....	48
IV.4.1.7- Microscopie électronique en balayage (MEB)	49
IV.4.1.8- Diffraction X.....	50
IV.5- Etude de l'adsorption de Bleu de méthylène sur la bentonite brute et purifiée.....	51
IV.5.1-Procédure expérimentale.....	51
IV.5.2-Les rendements d'élimination du bleu de méthylène.....	52
IV.5.3-Les quantités adsorbées	52
IV.5.4-Procédure de dosage de Bleu de méthylène.....	53
IV.5.4.1-Détermination de la longueur d'onde (λ_{max}) de BM	53
IV.5.4.1-Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	53
IV.6-Optimisation des paramètres de l'adsorption du BM sur la bentonite brute et purifiée...54	
IV.6.1-Effet de la masse de l'adsorbant	54
IV.6.2-Effet du temps	55
IV.6.3-Effet des pH	56
IV.6.4-Effet de la concentration initiale de BM.....	58
IV.6.5-Effet des températures :.....	60
IV.6.6-Evolution spectrale du colorant (BM).....	62
IV.7- Etablissement des isothermes d'adsorption	63

Sommaire

IV.7.1- Détermination expérimentale du type d'adsorption	63
IV.7.2 Linéarisation des isothermes d'adsorption	63
IV.7.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	67
Références Bibliographiques	71

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Malheureusement, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années ^[1].

Comme tous les polluants nocifs, les effluents colorés nécessitent un traitement approprié avant de les déverser dans la nature si l'on veut minimiser les risques de nuisances sur la santé humaine, la faune et la flore ^[2]. Pour cela, divers procédés de traitement sont appliqués.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des molécules organiques. Toutefois, cet adsorbant à un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante ^[3].

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

L'argile qui a fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". D'origine initiale « Maghnia (l'ouest de l'Algérie). Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes.

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire et particulièrement traitement des eaux). ^[4]

L'objectif de ce travail, est l'amélioration des propriétés absorbantes d'une bentonite à l'état brut, à travers sa purification au moyen d'un protocole de traitement judicieux. En effet,

Introduction générale

une étude comparative de l'adsorption d'un colorant cationique le bleu de méthylène (BM) en phase aqueuse, sur la bentonite brute et la bentonite purifiée sodique a été réalisé. Pour se faire, les principaux paramètres influençant l'adsorption du BM ont été étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été établies et la cinétique d'adsorption a été aussi étudiée.

Ce mémoire, est structuré selon quatre chapitres :

- **La premier chapitre**, présente un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles et leurs domaines d'applications.
- **Le deuxième chapitre**, consiste en une étude bibliographique sur les types de l'adsorption, et les principaux facteurs influençant l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.
- **Le troisième chapitre**, une synthèse bibliographique des travaux réalisés sur les colorants et particulièrement sur le bleu de méthylène ainsi que sur son adsorption sur divers adsorbants.
- **Le quatrième chapitre** est consacré à l'étude expérimentale, il porte sur l'influence de divers paramètres réactionnels qui sont (la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, pH, le temps de contact et la température) sur l'adsorption du BM par la bentonite brute et sodique. La validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption ont été aussi étudiées.

Enfin, une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail de recherche est présentée.

Introduction générale

Référence Bibliographique :

- [1] Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.
- [2] Saoudi.S, Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaïa 2012-2013.
- [3] Madani Med.A, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Biskra 2014.
- [4] Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magistère, Université Setif-1.

Chapitre I :

Généralités sur Les Colorants

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

I.1- Historique :

Depuis le début de l'humanité, les colorants appliqués dans pratiquement toutes les activités humaines (peinture, teinture du papier, de la peau et des vêtements) étaient d'origines naturelles et végétales. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à paraître sur le marché (Jaussaud, 1993).

Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels. Selon la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an^[1].

I.2-Classification des colorants :

Les colorants synthétique sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.....)^[2].

I.2.1-Classification selon leur structure chimique :

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

I.2.1.1-Les colorants azoïques :

Les colorants azoïque sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzoïques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandu sur le plant de l'application, puisqu'ils représentent plus 50% de la production mondiale de matie colorantes.

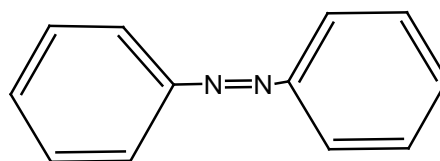


Figure I.1 : Structure de colorants azoïques

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

I.2.1.2-Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés dérivent des triphénylméthanés, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés a un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés 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 retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille ^[3].

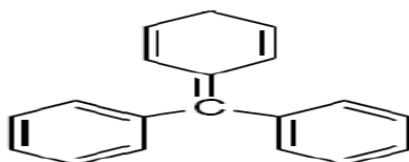


Figure I.2 : Structure de colorants triphénylméthanés

I.2.1.3-Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose ^[4].

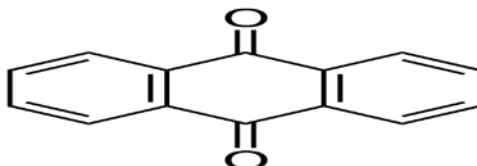


Figure I.3 : Structure de colorants anthraquinoniques

I.2.1.4-Les colorantes xanthines :

Les colorants xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des dérives souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [5].

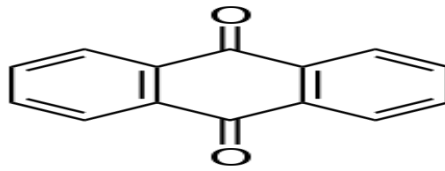


Figure I.4 : Structure de colorants xanthines

I.2.1.5-Les colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur application de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi les homologues séléniés, soufres et oxygènes du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris en textile, comme additifs en produit pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [6].

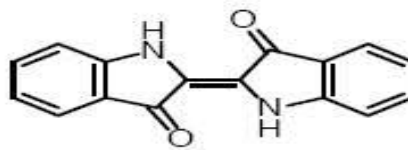


Figure I.5 : Structure de colorants indigoïdes

I.2.1.6-Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.....) [3].

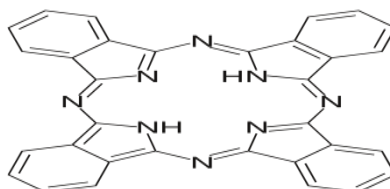


Figure I.6 : Structure de phtalocyanines

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

I.2.1.7-Les colorants nitres et nitrosés :

Les colorants nitres 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 modère lie a la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe intro (-NO₂)^[4].

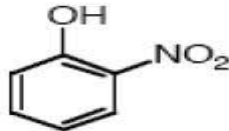


Figure I.7 : Structure des colorants nitres et nitrosés

I.2.2-Classification tinctorial :

I.2.2.1-Colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes 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 colorantfibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile^[7].

I.2.2.2-Les colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. 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^[5].

I.2.2.3-Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium (Na₂S₂O₈), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière ^[6].

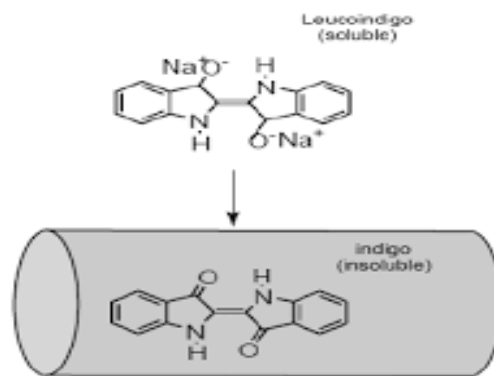


Figure I.8 : Structure des colorants de cuve

I.2.2.4-Les colorants directs :

Les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques qui contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisations (principalement des groupes acides sulfoniques et parfois sont remplacés par des groupes carboxyliques) qui sont ionisés en solution aqueuse. Ils sont solubles dans l'eau, et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques ^[8].

I.2.2.5-Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile ^[8].

I.2.2.6-Les colorants dispersés :

Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans les phases organiques des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, poly acrylonitril...). L'affinité colorant-fibre est le résultat de

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

trois types d'interactions: liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de Van der Waals ^[8].

I.2.2.7-Colorants réactifs :

Les colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur application est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et polyamides.

I.3-Utilisations et applications des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants ^[9]:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)

I.4-Toxicité des colorants synthétiques :

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez les animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que des sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Une réglementation plus exigeante a été instaurée en 1960 concernant le test de toxicologique des colorants mis sur le marché. Pour le cas du Burkina-Faso, il y'a un décret n°2001-185 (article 12) portant interdiction de rejet dans l'environnement de certaines substances cancérigènes dans l'environnement.

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérrogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée.

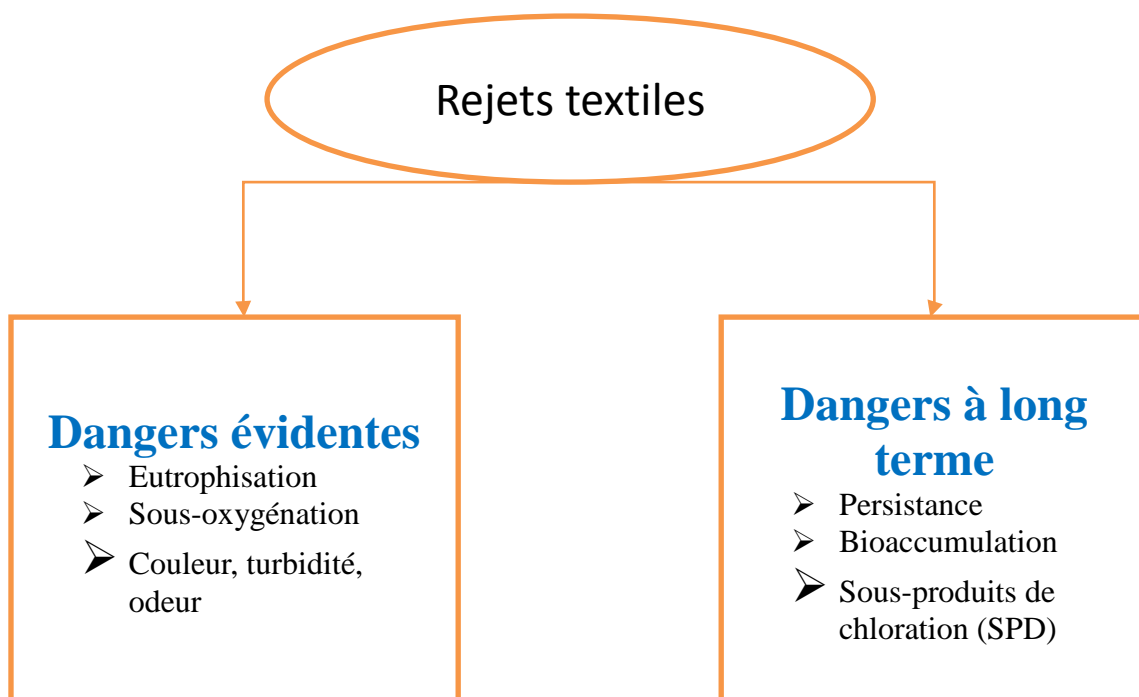
La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro et halogène. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates (SO₃H) diminue leur toxicité. ^[10].

I.5-Impact des rejets de colorants :

Pour une meilleure qualité de coloration des textiles, généralement les colorant sont utilisés en excès ce qui induit de grand rejet, et les eaux deviennent fortement contaminées à des concentrations très élevés, Ces rejets sont toxiques pour la majorité des organismes vivants.

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels. Ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. On en distingue deux catégories ^[11] :



Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

I.5.1-Dangers évidentes :

a-Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.

b-Sous-oxygénation : La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique contenue dans les rejets par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

c-Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.5.2-Dangers à long terme :

a-Persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.

b-Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

c-Sous-produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.l^{-1} . Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

I.6-Bleu de méthylène :

I.6.1-Définition :

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies ^[13], 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

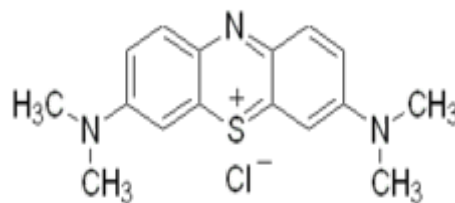


Figure I.9: la structure chimique de bleu de méthylène

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène C₁₆H₁₈N₃SO₂, violet de méthylène C₁₄H₁₂N₂SO, rouge de méthylène C₁₆H₁₈N₄S, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène C₁₆H₁₈N₃SOH ^[14].

I.6.2-Utilisation du bleu de méthylène :

Le bleu de Méthylène 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 ^[14]:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélère la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique, un antirhumatismal.
- Coloration du coton, bois, soie et papier.
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.
- Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (mg/l)	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)	665-662

Tableau I.1: Principales caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène

I.6.3- Toxicité du bleu de méthylène :

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

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains ^[14].

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

I.7- Méthodes de traitement :

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. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

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 d'après Barclay et Buckley et Kurbus et al se divisent en trois types ^[12] :

Chimiques :

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂) ;
- ✓ Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- ✓ Méthode complexométrique ;
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

Biologiques :

- ✓ Traitement aérobie ;
- ✓ Traitement anaérobie.

Physiques :

- ✓ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- ✓ Osmose inverse, filtration ;
- ✓ Incinération ;
- ✓ **ADSORPTION.**

Références Bibliographiques :

- [1] Brigitte.M, Dégradation Des Effluents Textiles (Cas D'un Colorant Synthétique : Le Bleu De Méthylène) Par Procède Fenton En Utilisant La Latérite, Mémoire Master II, 2014.
- [2] Saidi.F.Z, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Mémoire De Magister, Université Tlemcen 2013.
- [3] Yassine.B, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse De Doctorat, Université De Nice Octobre 2016.
- [4] Bendjelloul.M, conception d'adsorbants à propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses, Thèse De Doctorat, Université Mostaganem 2017.
- [5] Madani.Med.A, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire Master, Université Biskra 2014.
- [6] Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda.
- [7] Mahammedi.F, Adsorption des poly organique en solution aqueuse par des argiles naturelles de la région de Tlemcen, Thèse de Doctorat, université Tlemcen 2017.
- [8] Saoudi.S,Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, , Mémoire de Master, Université Bejaïa 2012-2013.
- [9] Bouderga.M, Adsorption Du Vert Malachite Par Des Composites « Alginate/Bentonite », Mémoire de Master, Université Tlemcen 2014-2015.
- [10] Boulal.A, Bouachma.M, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université Oran 2014.
- [11] Zennaki.A, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen.

Chapitre I: Généralités sur Les Colorants

^[12] Mehdi.F, Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim-Application à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaun Bemacide), Mémoire de Master, Université Tlemcen 2013-2014.

^[13] Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.

^[14] Kizot.A, Etude De La Décoloration Du Bleu De Méthylène En Milieu Aqueux, Mémoire Master, Université Annaba 2018

Chapitre II :
Généralités sur l'adsorption

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1-Définition :

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou un solide et un liquide. Le phénomène est généralement pour toutes les surfaces ^[1]. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant ^[2].

Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique ^[1].

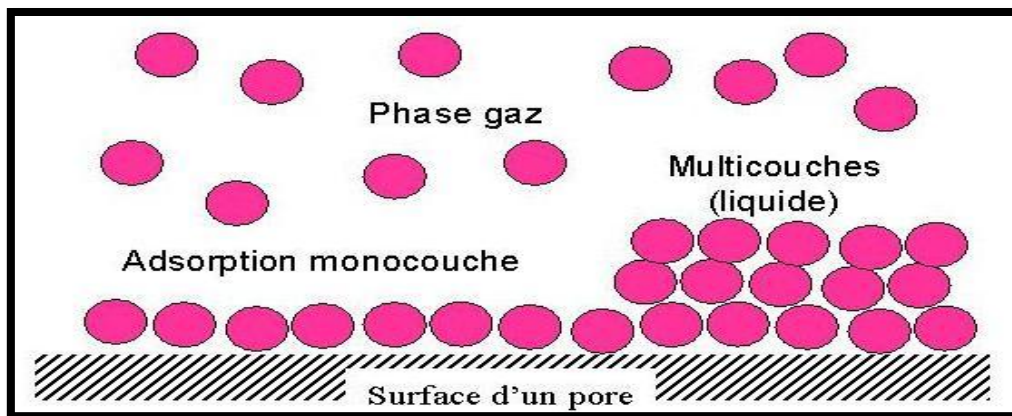


Figure II.1: phénomène d'adsorption

II.2-Types d'adsorption :

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les force qui maintiennent les particules sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption ^[1] :

- Adsorption Physique ;
- Adsorption Chimique.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.2.1 Adsorption Physique (Physisorption) :

Elle se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les force de Van Der Waals .Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement d'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la une chaleur d'temperature.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbe.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécification ^[3].

II.2.2- Adsorption Chimique (Chimisorption) :

L'adsorption chimique est un processus qui résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimique entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant.

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de la physisorption et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible

La chimisorption et aussi caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la temperature.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100KJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique ^[4].

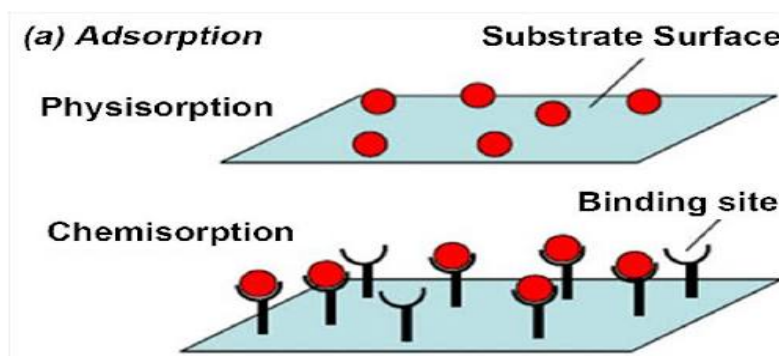


Figure II.2 : phénomène d'adsorption chimique et physique

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.3-Facteurs influençant l'adsorption :

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles;

Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;

Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH ^[5].

II.4-Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant ^[6].

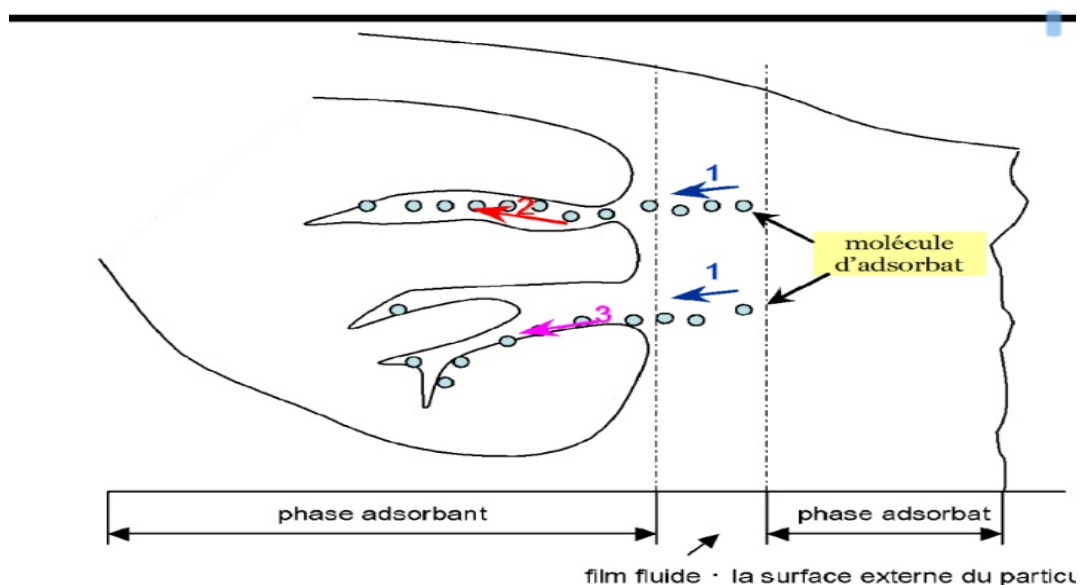


Figure II.3 : Mécanisme d'adsorption

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.5-Domaine d'application de l'adsorption :

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants ^[5]:

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

II.6-La capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant, est définie comme étant la masse de substance adsorbée «**adsorbat**» par unité de masse d'adsorbant. Elle dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant et l'adsorbat, de la température et pH de la solution à traiter et de la présence d'autres substances dissoutes dans la solution.

La capacité d'adsorption (fixation) est généralement exprimée par une relation simple dont l'expression est la suivante ^[3] :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Avec :

q : la capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C₀ : la concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).

C_e : la concentration finale de l'adsorbat après un temps d'adsorption (mg/l).

V : le volume de la solution (l).

m : la masse de l'adsorbant (g)

II.7-Modèles d'isotherme d'adsorption :

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre ^[7].

II.7.1-Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir établi en 1918, basé sur les hypothèses suivantes:

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalents (un seul type de site d'adsorption),
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante ^[8]:

$$q_e = \frac{q_m \times b \times c_e}{1 + b \times c_e}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

q_m : Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g)

b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette relation est linéarisable sous deux formes ^[1] :

- Par passage aux inverser selon la représentation de Stumm et Morgan (Forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

- Selon la représentation de Weber (Forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_e$$

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées $1/q_e = f(1/C_e)$ (Forme I) ou $C_e/q_e = f(C_e)$ (Forme II), une droite dont la pente et d'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_m et b .

II.7.2-Modèle de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été présentée en 1962. Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme ^[3] :

$$q_e = K F \times C_e^{1/n}$$

Avec :

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

C_e : la concentration à l'équilibre de la substance (mg/l) ;

K_F : la constante de Freundlich $[(\text{mg/g}) \times (\mu\text{g/ml})^n]$;

$1/n$: la constante indiquant l'intensité de la réaction.

La linéarisation par changement d'échelle de la réaction de Freundlich conduit à l'équilibre suivant :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } KF + (1/n) \text{Log } C_e$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et ordonnée à l'origine égale à $\text{Log } K_F$ ^[1].

II.7.3- Modèle d'Elovich :

Ce modèle suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption (c'est-à-dire : adsorption à multicouches). Il est décrit par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = KE \times \exp \times \left(\frac{q_e}{q_m} \right)$$

Avec :

K_E : la constante d'équilibre d'Elovich (l/mg).

q_m : la capacité maximale d'Elovich (mg/g).

ces valeurs peuvent être calculées en traçant la courbe : $\ln(q_e/q_m)$ en fonction de q_e ^[3].

II.8-Cinétique d'adsorption :

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbé et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération de processus sont : le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour modéliser le processus. Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption.

Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide ^[9].

II.9-Classification des isothermes d'adsorption :

- **Isotherme de type S :** Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption ^[10].
- **Isotherme de type L :** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales ^[11].
- **Isotherme de type H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté ^[12].

- **Isotherme de type C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir ^[13].

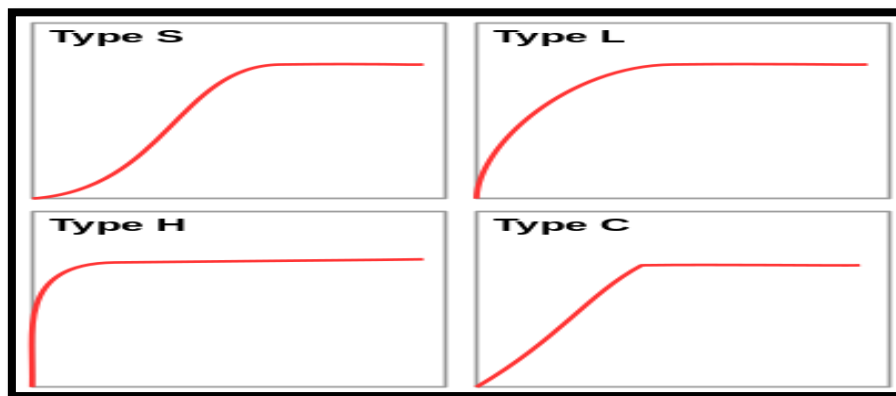


Figure II.4 : les isothermes d'adsorption

II.5-Différents types d'adsorbants :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : **Argile**, charbon active, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques ^[6].

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

Références bibliographiques :

- [1] R.Djeribi, étude de l'adsorption de quelque Ion métalliques sur charbon actif et effets des ultrasons sur leur désorption, Mémoire de Magister, Université Annaba.
- [2] Madani Med.A, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Biskra 2014.
- [3] Sid Ahmed.O, etude de l'élimination du phénol, par adsorption sur un charbon actif, Mémoire d'Ingénieur d'état, université Jijel 2011.
- [4] Guesmia.C.Y, étude de la cinétique de l'adsorption du vert de malachite sur un adsorbant a base de grains de citrouille, Mémoire de Master, Université Annaba.
- [5] Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda 2016-2017.
- [6] Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.
- [7] Bengrine.A, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Tlemcen.
- [8] Guesmia.C.Y, Etude De La Cinétique De L'adsorption Du Vert De Malachite Sur Un Adsorbant A Base De Grains De Citrouille, Mémoire de Master, Université Annaba 2017
- [9] Mehdi.F, Modification de la bentonite par un sel de Diphosphonim - Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), Mémoire de Master, Université Tlemcen 2013-2014.
- [10] Saoudi.S, Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaïa 2012-2013.
- [11] Gouarir.B, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magistère, Université Constantine 1.
- [12] Derafa.G, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magistère, Université Setif-1.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

^[13] Mouaziz.S, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Université Tlemcen.

Chapitre III :
Généralités sur les argiles

Chapitre III : Généralités sur les argiles

III.1-Généralité sur les argiles :

L'argile est une matière première utilisée depuis long temps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient de mot grec «Argos» ou de latin «Argilo» qui veut dire blanc^[1].

Le terme "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leurs abondances dans la nature ainsi que par leurs propriétés physico-chimiques (formes et surfaces spécifiques, capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, possibilité d'échange ionique,...etc.). L'argile en tant que matière première brute, est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse^[2].

III.2-Structure des argiles (minéraux argileux) :

Les cristallines d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles.

Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette :

- ❖ **La couche Octaédrique :** cette structure est composée de deux feuillets d'oxygènes ou hydroxyles compacts dans lesquelles des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés.

Chapitre III : Généralités sur les argiles

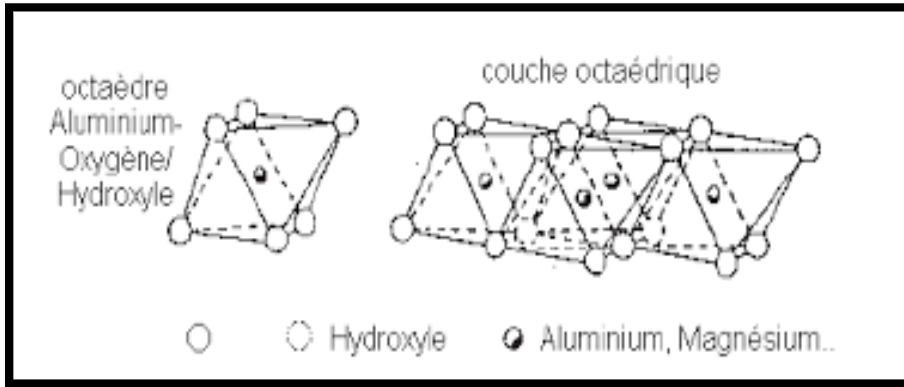


Figure III.1: Représentation de la couche Octaédrique

- ❖ **La couche tétraédrique :** dans chaque tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygènes ou hydroxyle. Les groupes tétraédriques de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$.^[1]

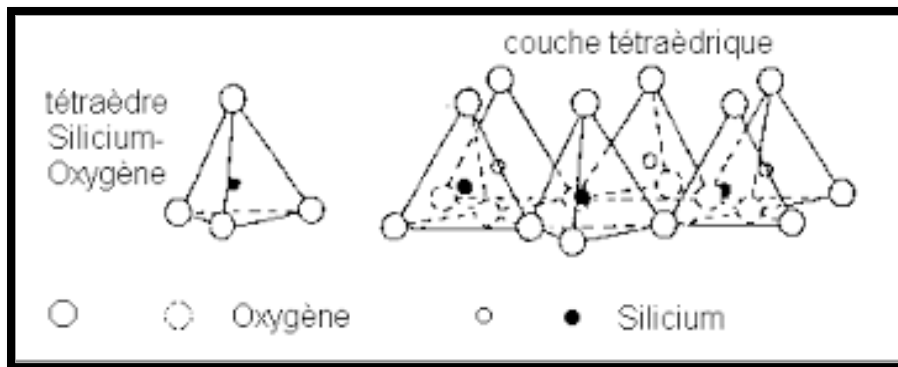


Figure III.2: Représentation de la couche tétraédrique

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations.

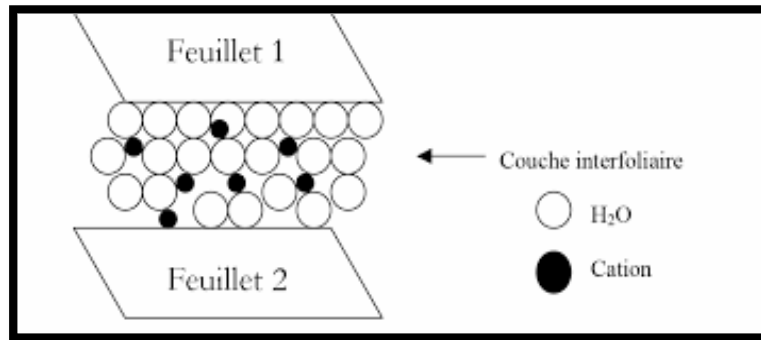


Figure III.3 : Représentation de la couche interfoliaire

III.3-Classification des argiles :

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

- **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- **Minéraux interstratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates ^[3].

Chapitre III : Généralités sur les argiles

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T – O T – O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T – O – T ↓ T – O – T H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 3 couches T – O – T – O T – O – T – O

Tableaux III.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leur espèce.

- **La Kaolinite:** Le feuillet de la kaolinite est neutre : il n'y a pas de substitution dans les couches CO et CT. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés avec un pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Ses cristaux souvent grands (jusqu'à 15 µm).
- **Les Smectites :** L'empilement des feuillets est désordonné; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre chimique et structural et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de molécules variées (eau, cations, molécules organiques) dans l'espace interfoliaire qui s'écarte ($d=18\text{Å}$). Les smectites, en particulier les montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés.
- **Les Chlorites :** L'espace interfoliaire des chlorites est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques, elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peut agressif ^[4].

Chapitre III : Généralités sur les argiles

III.4- Les argiles montmorillonites (les Bentonites) :

III.4.1-Origine de Bentonite :

L'altération et la transformation hydrothermale des cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux, argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de **Fort Benton** (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de **75%** de montmorillonite. Cette dernière fut découverte pour la première fois en **1847** près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France), par **Damour** et **Salvetat**, et identifiée par **Kinght** en **1986**. La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite ^[5].

III.4.2-Définition :

Le terme BENTONITE désigne les matériaux argileux à usage industriel, essentiellement composés de smectites et plus particulièrement de montmorillonite.

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. ^[6].

III.4.3-Structure de la bentonite :

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate 2:1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité ^[5].

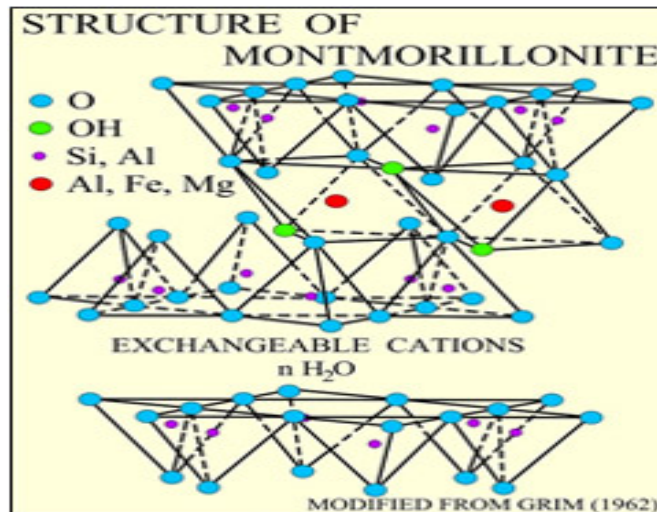


Figure III.4 : structure de la Montmorillonite

III.4.4-Formule chimique de la montmorillonite :

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire ^[8]:



Avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni
- Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

III.4.5- La structure multi-échelle de la montmorillonite :

Pour décrire la structure à différentes échelles et les propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle sont représentés schématiquement sur la figure ^[9].

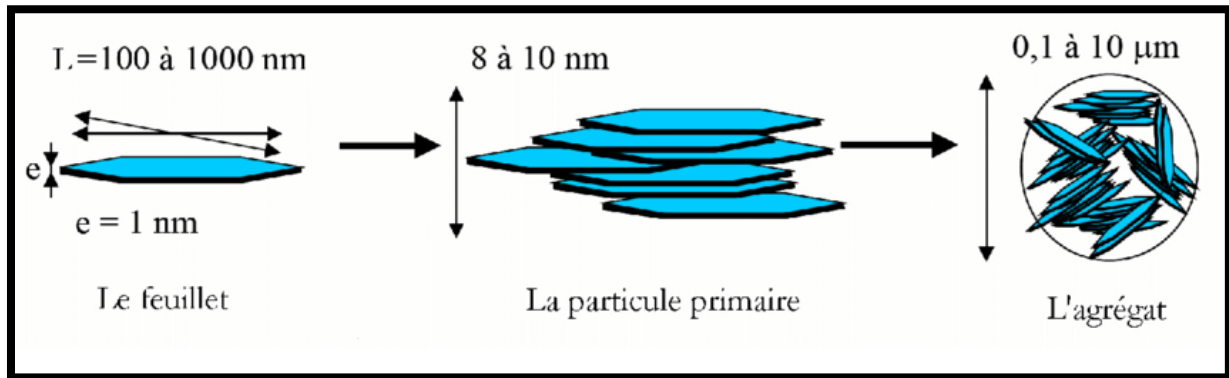


Figure III.5: Structure multi-échelle de la montmorillonite

a- Le feuillet :

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau donc elles sont déformables ^[10].

b- La particule :

Plusieurs cristaux peuvent s'associer pour former une particule, l'empilement de feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule ^[10].

c- Les agrégats :

Le terme "agrégat" représente les argiles à l'état poudreux, c'est un ensemble de petites particules ayant une forme plus ou moins rectangulaire appelée "particules primaires" orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces colombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique.

Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la

Figure ^[10].

Chapitre III : Généralités sur les argiles

III.4.6-Types de bentonites:

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont ^[11] :

- Bentonite sodique naturelle
- Bentonite calcique naturelle
- Bentonite active

a-Bentonites naturelles:

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- **Les bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- **Les bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

b-Bentonites activées :

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres ^[2].

III.4.7-Application de la bentonite :

Le **Tableau III.2** montre l'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs ^[12].

Chapitre III : Généralités sur les argiles

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

Tableau III.2: l'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs

Chapitre III : Généralités sur les argiles

III.4.8-Propriétés des minéraux argileux :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont ^[13]:

- Surface Spécifique
- Propriété De Gonflement
- Capacité D'échange Cationique

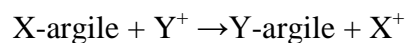
a- La surface spécifique :

Des argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

b- La capacité d'échange cationique CEC :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes.

La montmorillonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et NH_4^+ . En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile (X^+) et ceux de l'électrolyte (Y^+).



Il est important de noter que les molécules et les cations organiques peuvent être également adsorbés par la montmorillonite. Dans le cas des molécules organiques, cela donne lieu à de nombreuses applications dans le domaine du traitement des eaux et dans le domaine pharmaceutique ^[7].

Chapitre III : Généralités sur les argiles

c-Propriété De Gonflement :

La propriété de gonflement à l'eau de ces structures résultent principalement des interactions des cations interfoliaires avec les molécules d'eau, qui en pénétrant dans l'espace intermellaire. Cette dernière est remplie par deux ou plusieurs couches moléculaires d'eau, la plus grande partie des ions dans le milieu extérieur entraîne le développement de la double couche électrique qui a pour effet d'écartier les feuillets les uns des autres. Cela se traduit par le gonflement des argiles, ce qui réduit l'espace disponible pour l'écoulement des fluides et peut entraîner un colmatage partiel ou total du milieu poreux [5].

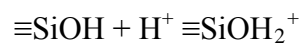
III.4.9-Charges des surfaces argileuses :

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge:

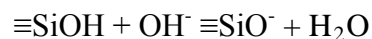
- a- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif.
- b- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe (+) ou (-).

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH le long des surfaces.

- A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique: H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe.



- A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les OH se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe.



A l'équilibre ou, au point de charge zéro, il n'existe pas de capacité d'échange [13].

III.4.10-Activation des argiles :

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique. Afin d'améliorer leur capacité à adsorber des matières colorées et d'autres impuretés présentes dans les solutions et

Chapitre III : Généralités sur les argiles

des huiles. Le comportement physique et chimique des argiles a été étudié par plusieurs chercheurs .Le traitement ou la modification des minerais d'argile est classifiée en deux catégories (physique et chimique)^[14].

Références Bibliographiques

- [1] Bendou.S, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université Boumerdes 2009.
- [2] Moussaoui.Z, Intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique, Mémoire de Master, Université Tlemcen 2012.
- [3] Boudjerda.F, étude de l'oxydation du phénol catalysée par une argile en utilisant l'eau comme solvant, Mémoire d'Ingénieur de l'état, Université Jijel 2009.
- [4] Merrouche.N,LahmarA.F, Étude théorique et expérimentale des kaolins(Étude par DFT), Mémoire de Master, Université Bejaia 2014-2015.
- [5] Benchikh.S, synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques-dans la réaction de fermage du méthane-des matériaux à base de montmorillonite supporte sur le nickel et cobalt, Mémoire d'Ingénieur, Université Jijel 2010.
- [6] Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylene sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda.
- [7] Dadda.N, Benamara.N.El.H, Valorisation de la bentonite Algérienne dans la formulation de boue de forage à base d'huile (Cas de Maghnia), Mémoire de Master, Université Bejaia 2017-2018.
- [8] Mouaziz.S, Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium – Application à l'adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [9] Bensid.N, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Thèse De Doctorat, Université Annaba 2016.
- [10] Derafa.G, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire Magister, Université Setif-1.
- [11] Abdelouahab.C,Ait Amar.H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int.

Chapitre III : Généralités sur les argiles

[12] Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra 2016.

[13] Bensid.N , Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Mémoire de Doctorat, Université Annaba 2016.

[14] Hamouma.O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaia 2012-2013.

Chapitre IV :

Partie Expérimentale

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.1-Introduction

Le but de cette partie est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous décrivons en première partie, les protocoles expérimentaux utilisés pour la purification de notre adsorbant qui est l'argile naturelle algérienne.

En deuxième partie, nous présentons les techniques de caractérisation des argiles brute et purifiée ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Il s'agit des propriétés physicochimiques, de la microscopie électronique à balayage (MEB) accompagnée de l'analyse EDX et de la microscopie optique ^[1].

Dans une troisième partie, une étude d'adsorption d'un colorant le bleu de méthylène BM sur l'argile brute et purifiée a été réalisé, dont le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination du BM en faisant varier les différents paramètres tels que le temps de contact, la température, pH de la solution initiale, concentration du colorant et masse de l'adsorbant. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés. L'établissement des isothermes d'adsorption et l'étude cinétique de BM sur l'argile purifiée ont été aussi étudiés.

IV.2-Matériels et réactifs :

IV.2.1-Verrerie de laboratoire :

- Fioles jaugées ;
- Entonnoirs ;
- Bêchers ;
- Pipettes ;
- Cristallisoirs ;
- Tubes à essai ;
- Eprouvettes ;
- Flacons...
- Thermomètre ;
- Cuve pour le spectrophotomètre ;
- Chronomètre.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.2.2-Appareillage :



Spectrophotomètre UV



pH mètre



Agitateur magnétique



Agitateur à hélice



Balance analytique



Centrifugeuse

Figure IV.1 : Déférent appareillage de laboratoire

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.2.3-Produits utilisés:

Chlorure de sodium NaCl ;

Hydroxyde de sodium (NaOH) ;

Acide chlorhydrique (HCl) ;

Eau oxygène (H₂O₂).

Bleu de méthylène.

IV.3- Préparation de l'adsorbant :

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux).

IV.3.1- Purification de la bentonite :

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,.....) que de la matière organique. Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivant:

a) Lavage avec l'eau distillée :

50 g de bentonite sont introduites dans un bécher contenant 1L d'eau distillée, la suspension obtenue est maintenue sous une agitation à hélice pendant 3h à une vitesse d'agitation 425tr/min et à une température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide du contenu du bécher est éliminée. L'opération est répétée quatre fois.

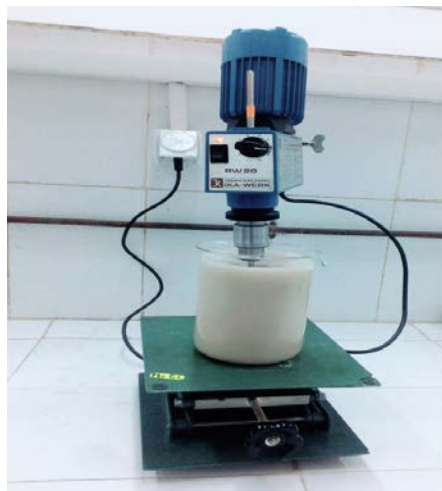


Figure IV.2 : purification de l'argile

Chapitre IV : Partie Expérimentale

b) Lavage avec HCl :

L'argile récupérée est immergée dans 1L de HCl 0.5 M et mise sous agitation à hélice pendant 2 heures (traitement pour la destruction des carbonates). L'argile est ensuite filtrée puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures. L'argile est ensuite séchée, broyée.

c) Lavage avec H₂O₂ :

L'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 1L de H₂O₂ de concentration 10V, est mise sous agitation mécanique (425tr/min) pendant 24 heures et à température 50 C° permettant d'éliminer la matière organique). L'argile est lavée à l'eau distillée après séchée et broyée. A la fin de ces divers traitements notre bentonite est purifiée.



Figure IV.3 : lavage par H₂O₂

d) Sodification de la bentonite :

L'argile purifiée est dispersée dans 1 L d'une solution de NaCl (1 M), mise sous agitation mécanique (425 tr/min) durant 4h, ensuite le mélange est décanté et filtré. L'opération est répétée 4 fois. Puis on procède à un lavage avec 1 L de l'eau distillée 5 fois (afin d'éliminer les Cl⁻ gênants). Enfin, la bentonite sodique (Bnt-Na) recueillie est séchée à 105C° dans une étuve pendant 24h, puis broyée en fine poudre et stockée. Ainsi on obtient une Bentonite sodique (purifiée) prête à l'utilisation.

L'organigramme ci-dessous représente les différentes étapes de purification de la bentonite.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

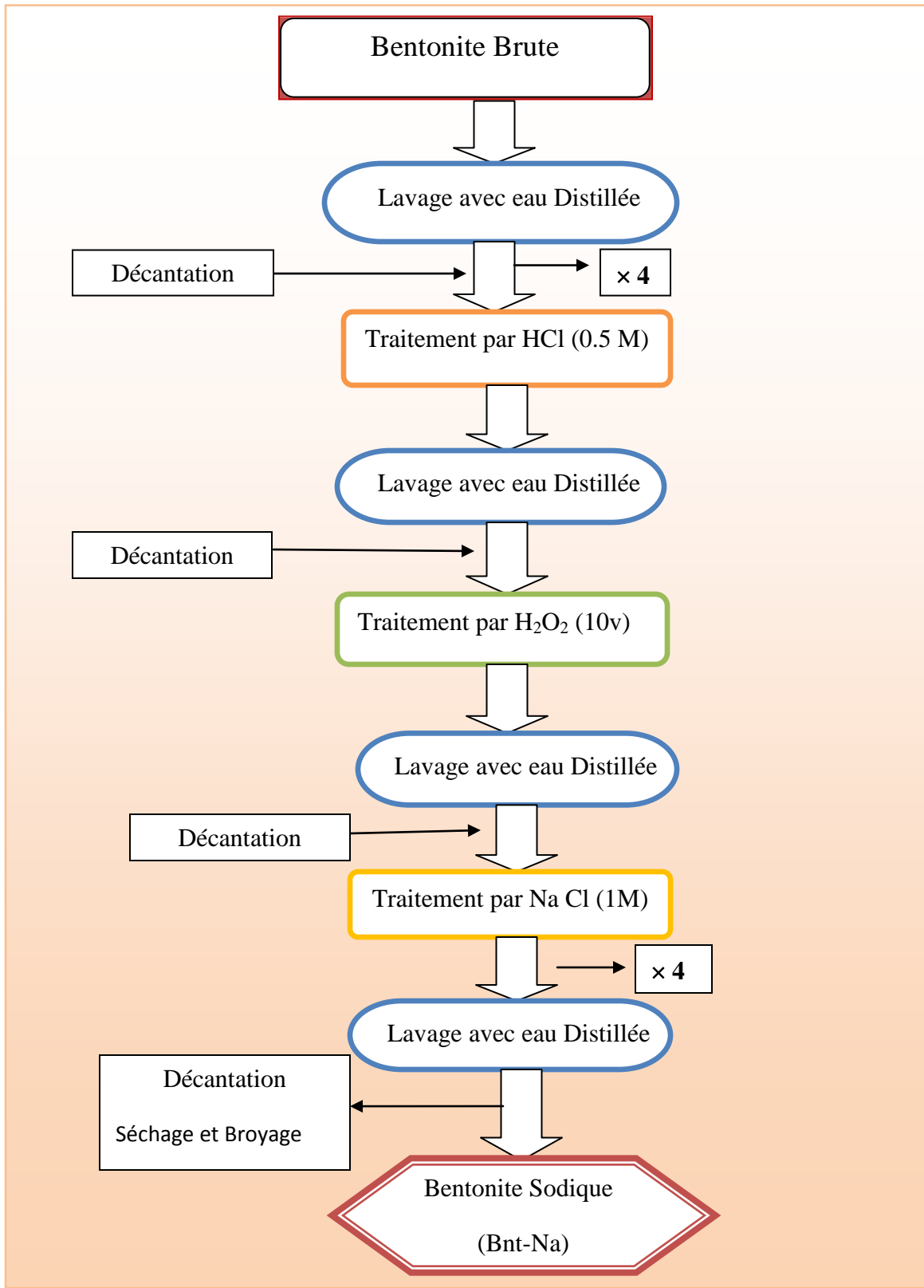


Figure IV.4 : Organigramme de la purification de la Bentonite Brut

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.4- Caractérisation de l'adsorbant

IV.4.1 Analyse chimique

IV.4.1.2- Taux d'humidité

Sécher un échantillon de 5g de bentonite (m_0) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105°C) puis peser l'échantillon séché (m_1). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$H(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100$$

IV.4.1.3- Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité})$$

IV.4.1.4- Mesure du pH

Agiter 1g de bentonite avec 50 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre.

Tableau IV.1: Quelques paramètres de la bentonite purifiée :

Paramètre	Humidité (%)	Indice de gonflement(%)	pH
Valeurs	0.15	0.10	6

- **Le taux d'humidité** 10% explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100°C.
- **Le pH (6)** veut dire que la bentonite purifiée est neutre, ceci est due aux sels solubles comme composés acides, qui rentrent dans la composition de la bentonite.
- L'indice de gonflement(%) est de 10%

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.4.1.5- pH de point de charge nulle ($\text{pH}_{(\text{PZC})}$) :

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH^- et H^+ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants ^[3].

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

50 mg de l'argile (Bnt-Na et Bnt-brut) est ajoutée à 20 ml de solution de NaCl (0.1M) à différents pH (allant de 2 à 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0.01M.

Les solutions contenant l'argile sont agitées pendant 24h à une vitesse de 300tr/min. Après ce temps-là on mesure le (pH_f) des solutions. Ensuite, on trace les courbes

$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$.

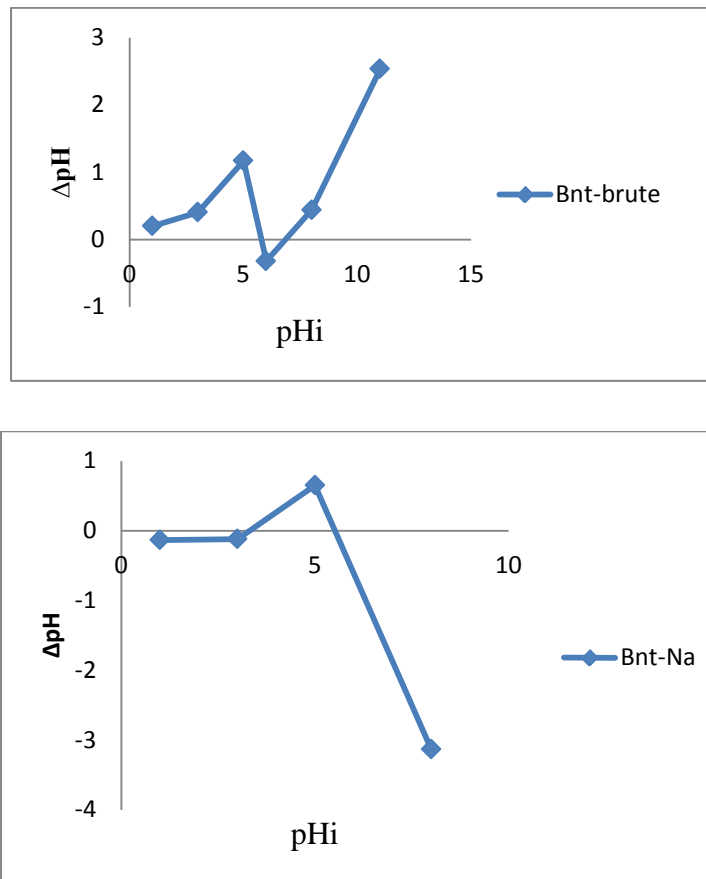


Figure IV.5 : Détermination de $\text{pH}_{(\text{PZC})}$ des bentonites

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Selon la Figure IV.5 le calcul de pH_{PZC} pour les bentonites (Bnt-brute et Bnt-Na) est respectivement **5,8**, et **3,5**. Ce qui indique que le traitement de la bentonite a augmenté l'acidité de l'adsorbant, favorisant ainsi une meilleure adsorption du BM (Colorant cationique).

Au-dessus des PZC, les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions OH^- de la surface des adsorbants et la forme cationique du colorant. Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{PZC}$, la surface des adsorbants est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant.

IV.4.1.6- Microscopie optique :

La microscopie optique est une technique d'analyse permettant d'étudier la microstructure des matériaux et d'examiner les conséquences de traitement chimique sur ces derniers.



Figure IV.6 : spectroscopie optique du Bnt-Na



Figure IV.7 : spectroscopie optique du Bnt-brut

Chapitre IV : Partie Expérimentale

En comparant les images de microscopie optique de la bentonite brute et purifiée sodique, on constate une dissimilitude claire dans la morphologie et la structure cristalline de la Bnt- Na par rapport à celle de la Bnt-brute. Cette distinction est traduite par l'aspect intensément blanchâtre et l'apparition des cristaux blanc sur Bnt- Na ; confirmant ainsi l'efficacité de traitement chimique sur la Bnt-brute et que cette dernière s'est débarrassée de toutes les impuretés et elle est devenue sodifiée.

IV.4.1.7- Microscopie électronique en balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Les photos MEB ont été obtenues avec un appareil de type QUANTA 250 Microscope. Ce Microscope Electronique est couplé à un système de microanalyse chimique EDX qui est une spectrométrie X dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), on peut analyser les rayons-X émis par l'échantillon. On obtient ainsi un spectre caractéristique de la composition en éléments de la partie analysée. Donc, cette excellente technique d'analyse chimique qualitative peut aussi être utilisée à des fins quantitatives.

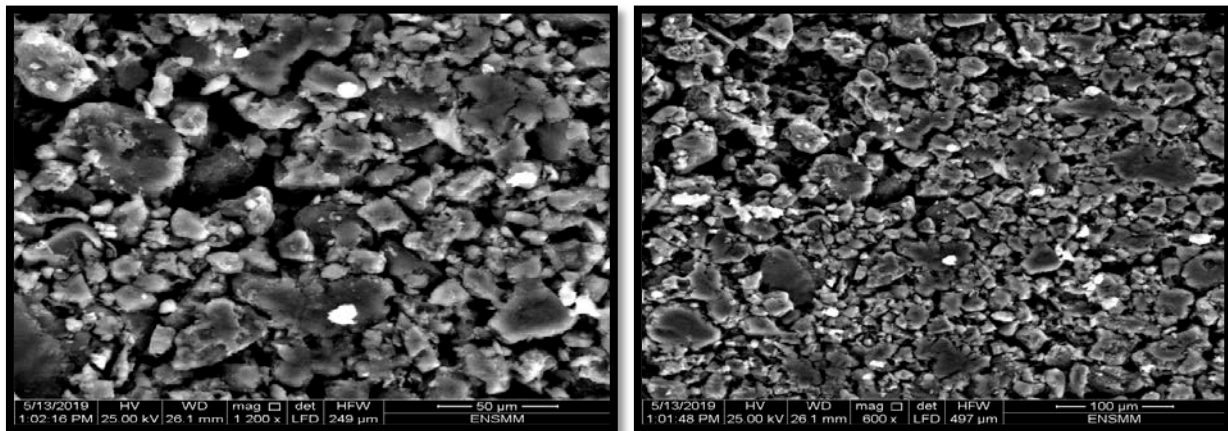


Figure IV.8: Photos au MEB de Bnt-Na à différentes échelles

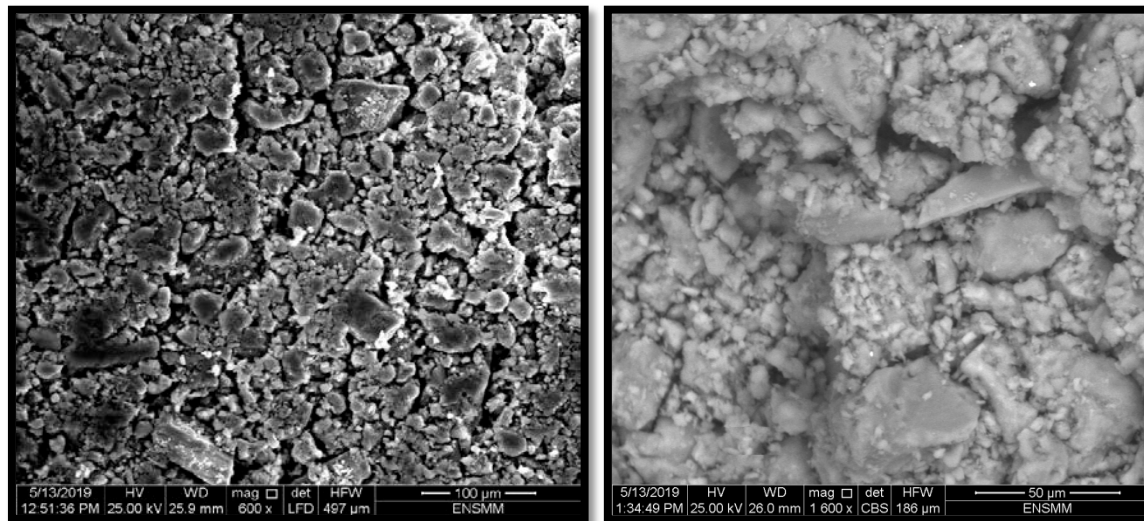


Figure IV.9: Photo au MEB de Bnt-brut à différentes échelles

L'image au MEB du Bnt-brute (Figure IV.9) présente des agrégats de grains du bentonite sous forme sphérique et de dimension hétérogène, les interstices entre les grains forment des pores. Pour un grossissement plus élevé (50µm), nous observons de grosses cavités de forme irrégulière. Par contre la Figure IV.8 pour Bnt-Na montre clairement l'ouverture de nouveaux pores et l'apparition de fissures connectées, créant très certainement des chemins d'écoulement pour la phase liquide; et ceci pour les deux grossissements (100 et 50 µm).

IV.4.1.8- Diffraction Des Rayons X

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Les résultats de DRX présentés sur la **Figure IV.10** montrent que le traitement chimique a causé des changements dans la structure de l'argile brute. Ce traitement a affecté principalement quelques réflexions. Il conduit à un déplacement vers les faibles angles où on remarque l'apparition d'un nouveau pic principal sur le diffractogramme de la Bnt-Na situé à ($2\theta = 29^\circ$). Ceci peut être dû à la décomposition partielle de l'espace interfoliaire causé par le traitement chimique et la sodification.

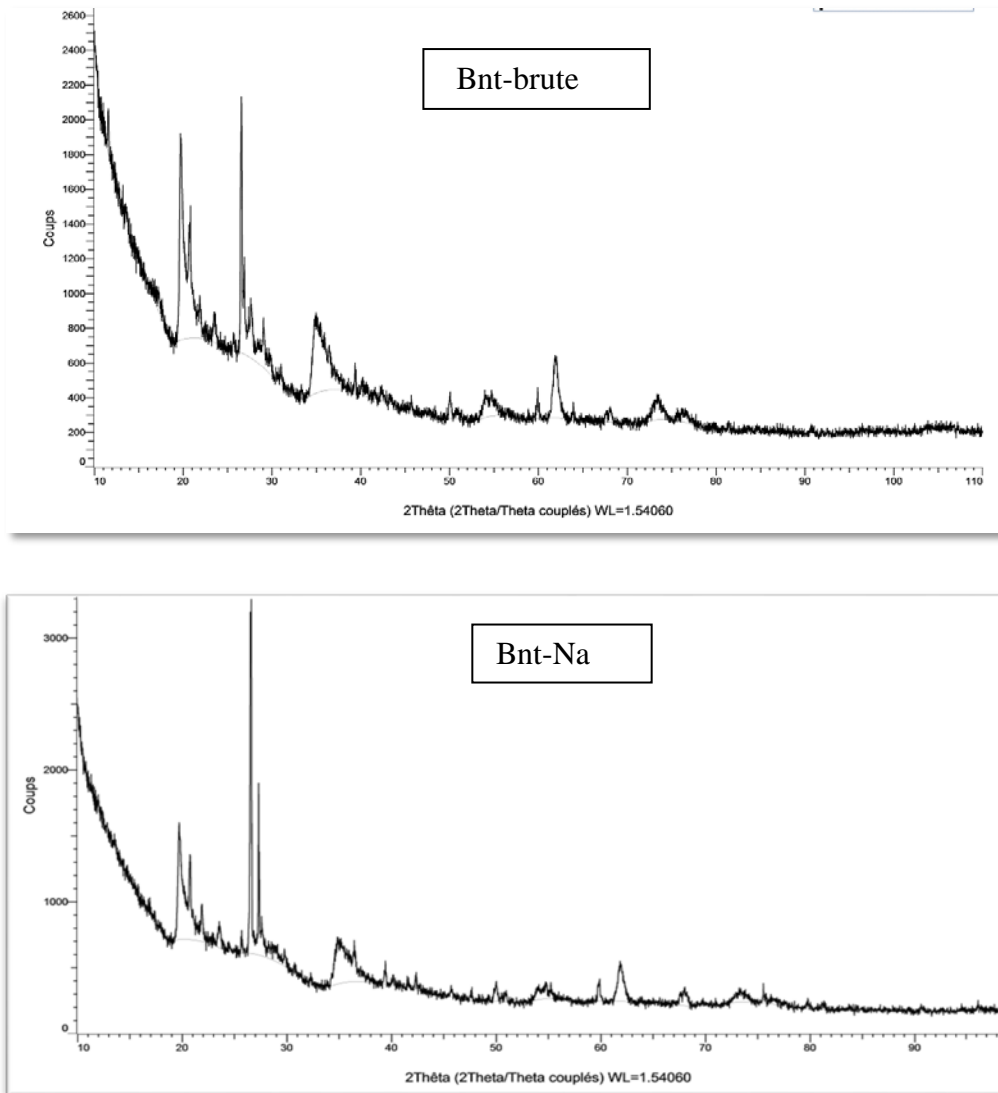


Figure IV.10 : Diffractogramme DRX des bentonites brute et purifiée

IV.5- Etude de l'adsorption de Bleu de méthylène sur la bentonite brute et purifiée

IV.5.1-Procédure expérimentale

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 400 tours/min) contenant 100 ml de la solution aqueuse de Bleu de méthylène (BM) à une concentration connue et une masse bien déterminée de la phase

Chapitre IV : Partie Expérimentale

solide la bentonite(Bnt-Na ou Bnt-brute), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

- La séparation des deux phases ce fait par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse (P.SELECTA CENTRO-8) pendant 3 min à 3500 tr/min.
- Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (inolab pH 7110), et il a été ajusté à l'aide des solutions de l'acide chlorhydrique (0,1M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M).
- La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotomètre UV-Visible (PRIM SECOMAM) à une longueur d'onde fixe du BM.

IV.5.2-Les rendements d'élimination du bleu de méthylène

La capacité d'adsorption du colorant de bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre R en pourcentage % il est défini :

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100$$

Avec :

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

C_f : Concentration résiduelle du BM à l'équilibre (mg/l).

IV.5.3-Les quantités adsorbées :

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme de Bnt-Na en (mg/g) ;

C₀ : Concentration initiale du BM (mg/l) ;

C_f : Concentration résiduelle du BM à l'équilibre (mg/l) ;

Chapitre IV : Partie Expérimentale

m : Masse de Bnt-Na en(g) ;

V : Volume de la solution en (L).

IV.5.4-Procédure de dosage de Bleu de méthylène

IV.5.4.1-Détermination de la longueur d'onde (λ_{max}) de BM

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant (BM), on a d'abord déterminé (λ_{max}) du BM pour laquelle l'absorbance est maximale pour une concentration de 10mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 100 mg/L).

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été obtenue par un balayage des longueurs d'onde entre 400-800nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (6705UV/Vis. Spectrophotomètre JENWAY) ; on a trouvé $\lambda_{max} = 661\text{nm}$.

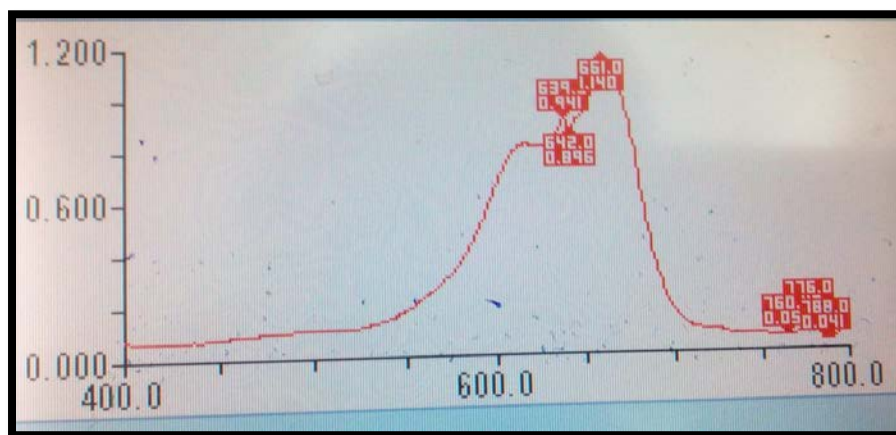


Figure IV.11: Courbe de balayage de BM

IV.5.4.2-Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage du BM, une solution mère du bleu de méthylène est préparée à une concentration de 100 mg/L. A partir de cette solution, des dilutions successives (0 ; 1 ; 3 ; 5;10 ; 15 ; 20 mg/L) sont réalisées. Ensuite, on mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de (PRIM SECOMAM).

Chapitre IV : Partie Expérimentale

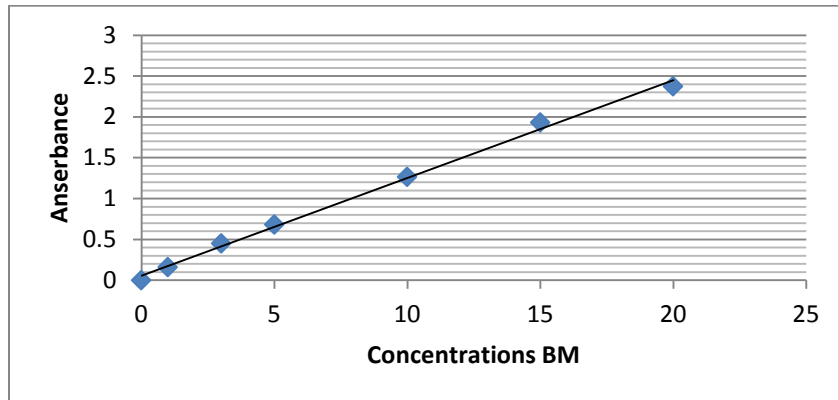


Figure IV.12: Courbe d'étalonnage de BM

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalonnés du bleu de méthylène est $A = 0.1196 C$ avec un coefficient de régression $R^2=0.9963$.

Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration résiduelle d'une solution donnée de BM (C en mg/L).

IV.6- Optimisation des paramètres de l'adsorption du BM sur la bentonite brute et purifiée

IV.6.1-Effet de la masse de l'adsorbant :

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant (BM) à une concentration initiale de 10 mg/L avec des masses variables d'adsorbant (Bnt-Na et Bnt-brut). Les expériences des réactions d'adsorption sont suivies dans les conditions suivantes:

- Les masses de Bnt-Na et Bnt-brut (0,005 ; 0.008 ; 0.01 ; 0.02 ; 0.2 ; 0.4) g ;
- 100 ml de la solution du colorant BM (10 mg/L) ;
- Le temps d'agitation a été fixé à 30min ;
- La vitesse d'agitation a été maintenue à 400 tr/min ;
- pH de la solution BM et 5.8 ;
- Température ambiante(T=20°C).

Chapitre IV : Partie Expérimentale

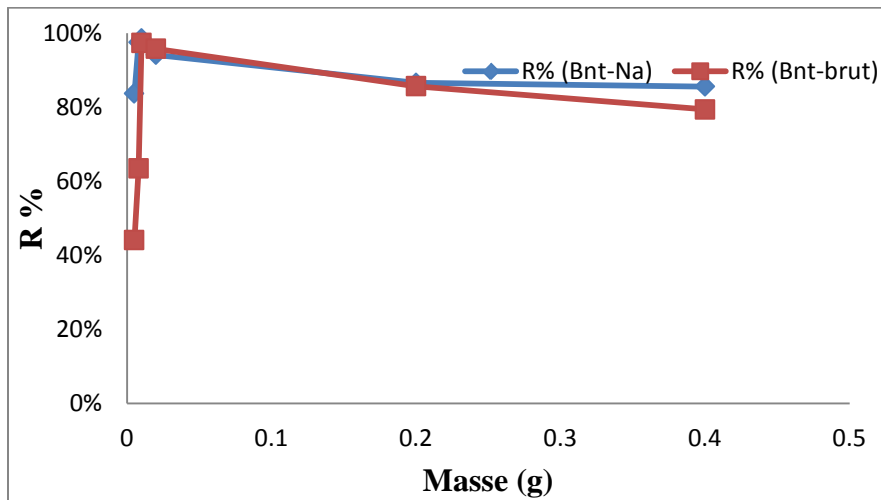


Figure IV.13 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse des adsorbants
 $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pHi} = 5.8$, $t = 30 \text{ min}$, $[\text{BM}] = 10\text{ppm}$.

La **Figure IV.13** montre l'influence de la variation de la masse de chaque adsorbant (Brut et purifiée) sur le pouvoir d'adsorption de BM. D'après cette figure nous constatons que l'augmentation de la masse de bentonite (brute ou sodique), fait augmenter le rendement d'élimination du bleu de méthylène jusqu'à un maximum correspondant respectivement à 97% et 98,56% pour une masse de 0,01g. Ensuite, il diminue régulièrement pour des masses plus supérieures. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse maximale à partir de laquelle le nombre de sites devient stable. Donc, L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. Cependant pour des raisons économiques, la valeur de la masse optimale choisie est de 0,005g donnant des rendements suffisants et acceptables 44,11% pour Bnt-brute et 83.69 % pour Bnt-Na^[4].

IV.6.2-Effet du temps :

L'étude de l'évolution du rendement d'adsorption du colorant (BM) en fonction du temps de contact a été menée pour les deux cas d'échantillons d'adsorbants brut et sodique.

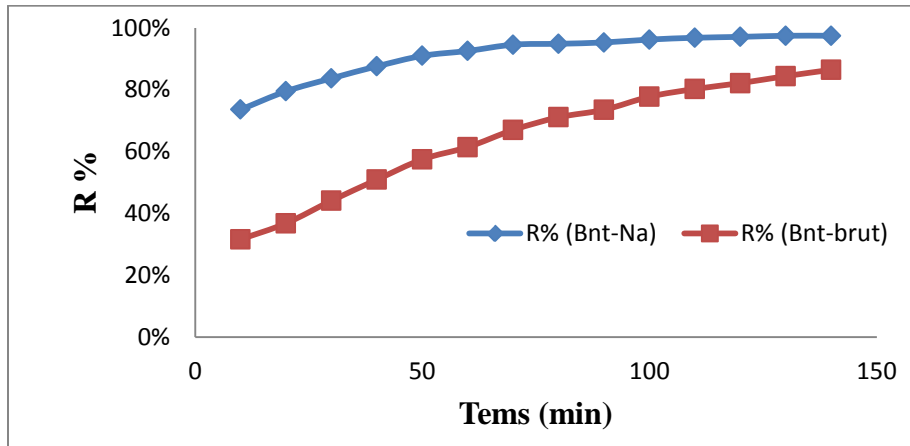


Figure IV.14 : Evolution du rendement d'adsorption de BM en fonction du temps de contact ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pHi} = 5.8$, $[\text{BM}] = 10\text{ppm}$, $m_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$)

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure IV.14**, le taux d'adsorption du colorant BM dans les premières 10 min sur le support Bnt-Na est très rapide et la plus grande quantité de colorant retenue (73,59%) a eu lieu dans les 10 minutes initiales du temps de contact. Puis, une légère augmentation jusqu'à 140 minutes où l'adsorption maximale de BM a été observée (97,47%). Par contre, l'adsorption sur le Bnt-brute a montré aux temps de contact de 10 min et 140 min, des taux de rétention beaucoup plus faible qui sont respectivement de (31.60% et 86.47%). Ces résultats montrent clairement que le taux d'adsorption de BM sur la bentonite purifiée et sodique est le plus élevé à tout instant de contact par rapport à la bentonite à son état brut. La différence dans le temps d'équilibre entre ces deux bentonites peut être due aux différentes forces électrostatiques entre les molécules de colorant et la charge de surface des supports. Pour la suite du travail nous choisissons un temps d'équilibre optimal d'une heure donnant des rendements de (61%) et (93%) respectivement pour les bentonites (Bnt-Na et Bnt-brute) ^[5].

IV.6.3-Effet des pH :

Pour mieux comprendre les études d'adsorption des différents types de l'argile (Bnt-Na et Bnt-brute), il est nécessaire de déterminer le pH optimal qui favorise l'adsorption du bleu de

Chapitre IV : Partie Expérimentale

méthylène, et d'essayer d'expliquer le comportement de ce colorant dans les différents milieux (acide, neutre et basique).

Dans une série de flacons nous introduisons une masse constante (50mg) de chaque adsorbant argileux, nous ajoutons le même volume (100ml) de solution colorant BM de même concentration (10 mg/L) et de pH différent. Ces flacons sont placés sur un agitateur magnétique à une température constante (20°C) pendant une heure. Par la suite le contenu des différents flacons est centrifugé et le surnageant est analysé par UV- visible.

Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.15**.

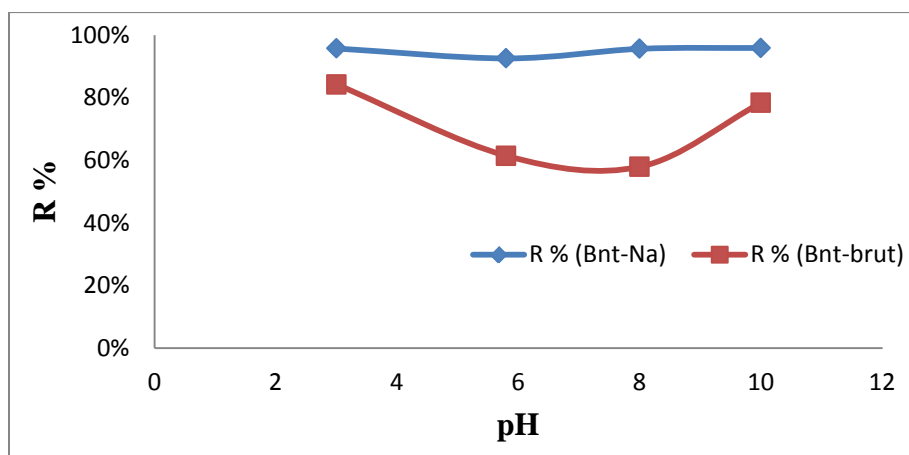


Figure IV.15 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du pH
(T = 20°C, [BM] = 10ppm, $M_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, t = 60min)

Le comportement de l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les deux adsorbants a été étudié sur une gamme de **pH 3-10**. La **Figure IV.15** montre que la bentonite purifiée (Bnt-Na) présente des meilleurs rendements par rapport à la bentonite brute (Bnt-brute) pour tous les pH étudiés. Ceci, est certainement dû au traitement réussi de cette bentonite brute. Cette amélioration en rendement peut être expliquée aussi par les PzC de l'argile brute et purifiée qui sont respectivement 5,8 et 3,5; ce comportement peut être dû au fait que la surface de l'argile est chargée négativement aux $\text{pH} > \text{PzC}$, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{PzC}$, la surface de l'argile est chargée positivement, et donc susceptible de repousser les cations du colorant. Plus le pH diminue, plus le nombre des sites chargés négativement diminue et le nombre des sites chargés positivement

Chapitre IV : Partie Expérimentale

augmente. Cependant, la **Figure IV.15** montre une légère diminution du rendement en BM avec le pH de la solution pour l'argile brute. Par contre pour l'argile purifiée, le rendement en BM est presque constant à tous les pH étudiés. Pour cela, nous avons choisi un pH optimal de 5,8 (sans aucun ajustement) correspondant à des rendements de (61%) et (93%) respectivement pour les bentonites (Bnt-Na et Bnt-brute)^[6].

IV.6.4-Effet de la concentration initiale de BM

L'effet de la concentration initiale en colorant BM sur le rendement d'adsorption par les supports Bnt-brute et Bnt-Na a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (5-20 mg/L). Les évolutions du rendement d'adsorption en fonction temps à différentes concentrations initiales en BM sont représentées sur la **Figure IV.16**.

Nous observons sur la **Figure IV.16**, que l'adsorption du BM sur Bnt-Na est plus rapide à son début, ensuite elle est ralentie et ceci généralement pour toute les concentrations étudiées.

La fixation rapide s'explique par la grande affinité de la bentonite sodique Bnt-Na à la rétention du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de cet adsorbant purifiée et sodifié. Mais, pour la Bnt-brute ce phénomène se manifeste moins intensément comme il est présenté sur la **Figure IV.16**, (Bnt-brute) et ceci est dû probablement à la diminution de l'accessibilité des sites de cet adsorbant aux molécules de BM car elle est à son état naturel. On remarque aussi que sur la **Figure IV.16** l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une diminution de rendement d'adsorption sur la surface des deux adsorbants utilisés. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du BM dans la solution est faible, ceci facilite sa diffusion vers la surface des sites des particules des adsorbants et par conséquent la rétention devient plus importante. Et lorsque la concentration initiale du BM est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules du BM qui vont s'accumulées et s'adsorbés uniquement en surface et ne peuvent pas accéder aux sites internes de l'adsorbant. Ces résultats obtenus sont similaires aux références bibliographiques^{[7],[8]}.

Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées pour les deux adsorbants, il varie entre 10 et 60 min pour toutes les concentrations étudiées.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Finalement, d'après la **Figure IV.17** on remarque que la bentonite purifiée présente des rendements d'adsorption plus meilleurs que ceux de la bentonite brute et ceci est valable pour toute les concentrations étudiées et à chaque instant.

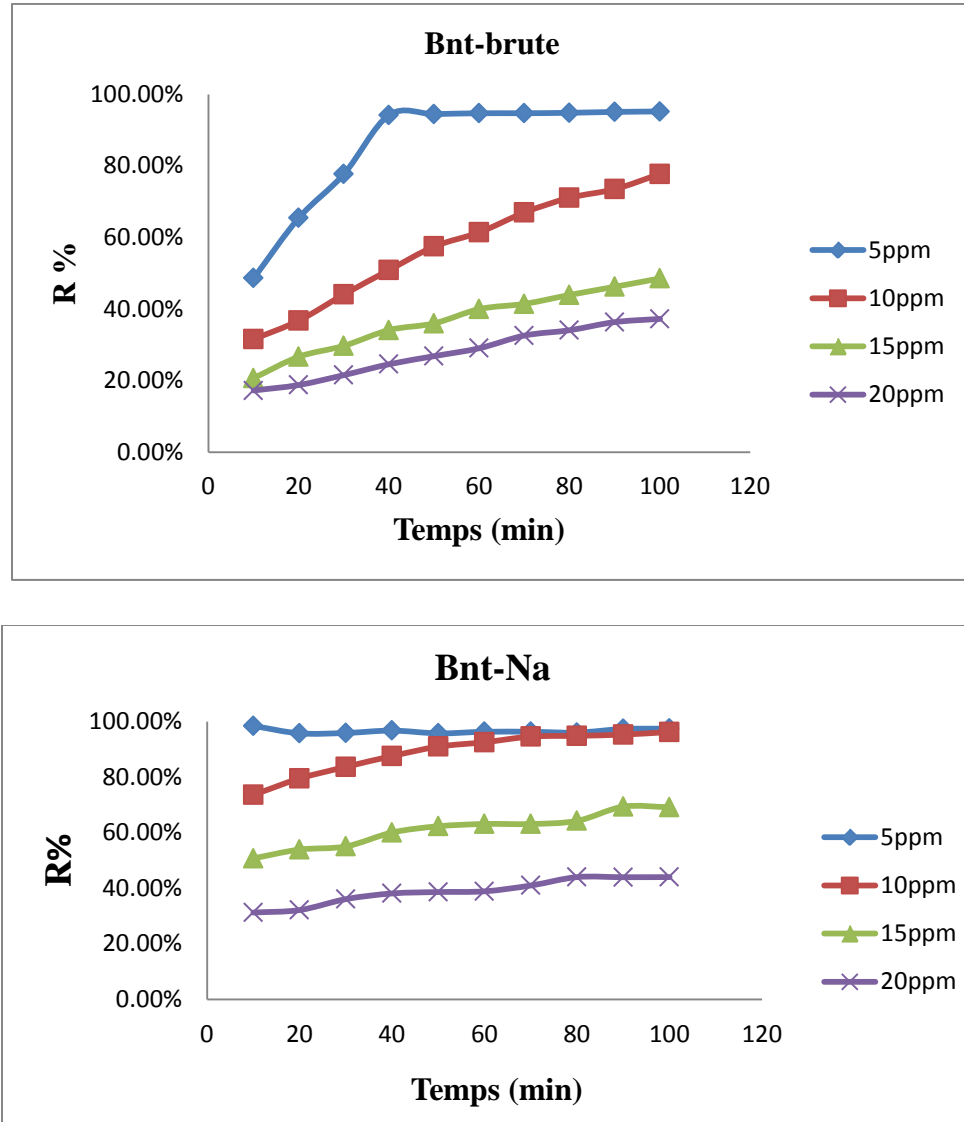


Figure IV.16 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps à différentes concentrations initiales du BM
($T = 20^{\circ}\text{C}$, $M_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, $\text{pH}=5,8$)

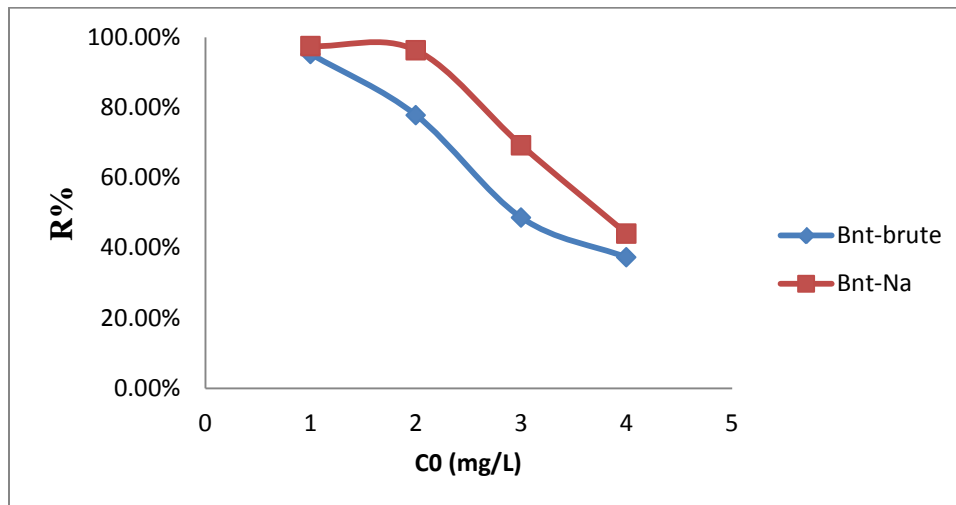


Figure IV.17: Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des concentrations initiales du BM ([BM] = 5ppm, T = 20°C, M_{Bnt} = 0.005g, pH=5,8 T=100 min)

IV.6.5-Effet des températures :

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée (25, 30 et 40°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant une masse 0.005g de bentonite brute ou purifiée à 100 ml de solution de BM (5mg/L) à pH =5.8.sous une vitesse d'agitation 400tr/min.

D'après la **Figure IV.19**, la température n'a pas un effet très significatif sur l'adsorption du bleu de méthylène sur ce type d'argile. Des résultats semblables ont été rapportées sur l'adsorption des colorants cationiques par la HDTMA-montmorillonite tels que l'adsorption de violet en cristal, et de rouge direct^[9]. En effet, dans cet intervalle de température, la structure de l'argile n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant. En conséquence, l'opération d'adsorption peut être conduite à la température ambiante, ce qui est très intéressant à l'échelle industrielle^[10].

Chapitre IV : Partie Expérimentale

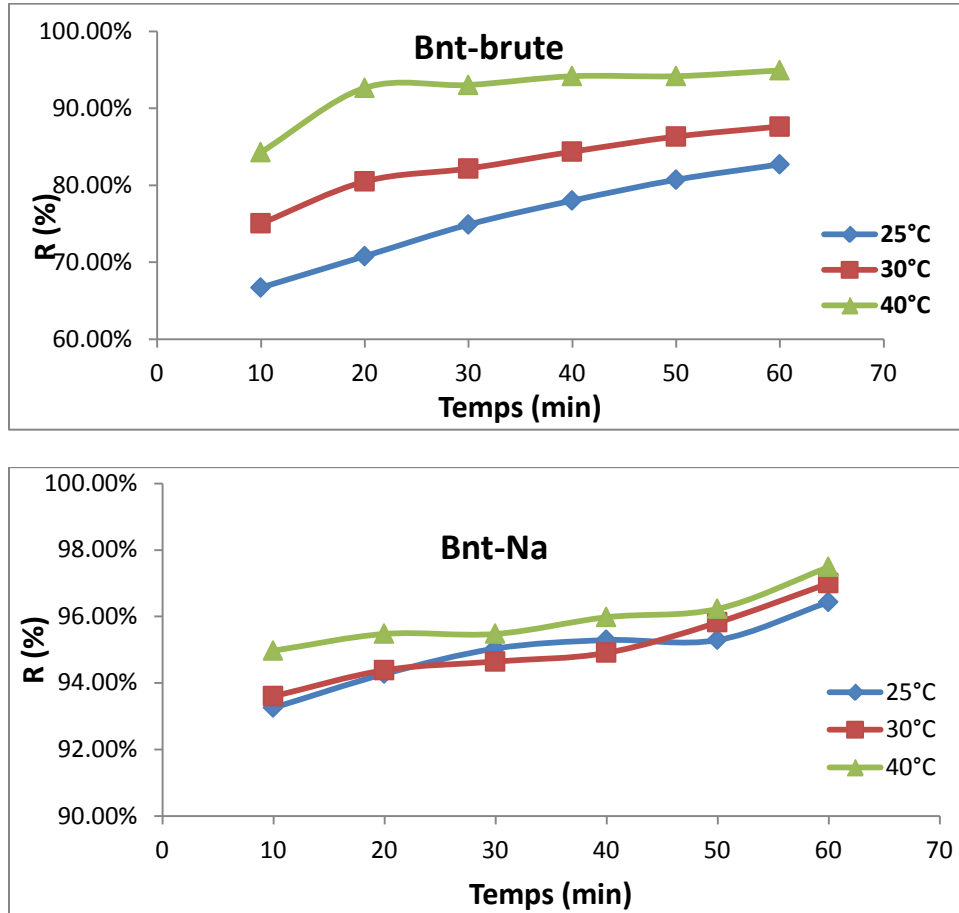


Figure IV.18 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction du temps à différentes températures du BM [BM] = 5ppm, $M_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, pH=5,8)

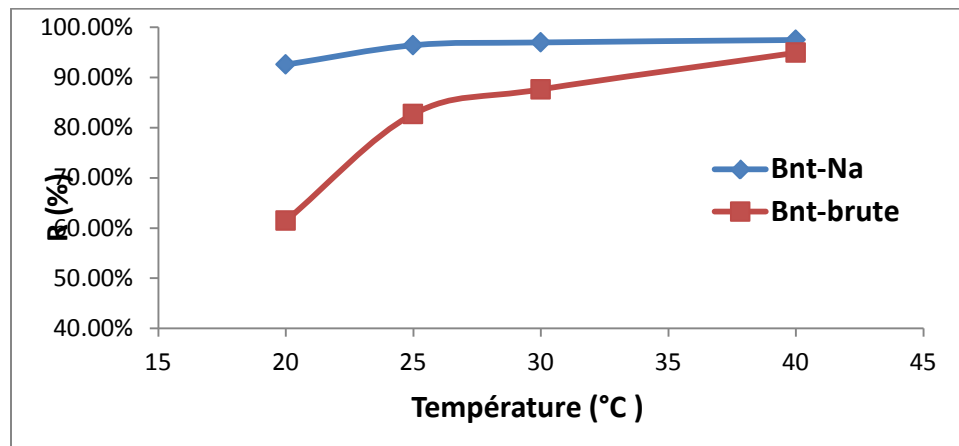


Figure IV.19 : Evolution du rendement d'adsorption sur les deux adsorbants en fonction des températures du BM [BM] = 5ppm, $M_{\text{Bnt}} = 0.005\text{g}$, pH=5,8, T=60min)

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.6.6-Evolution spectrale du colorant(BM) :

Pour confirmer et comparer le phénomène d'adsorption du BM sur les deux argiles brute et purifiée, un balayage par spectrophotométrie visible des solutions de BM avant et après adsorption a été effectué dans un intervalle de longueur d'onde de [400-800nm].

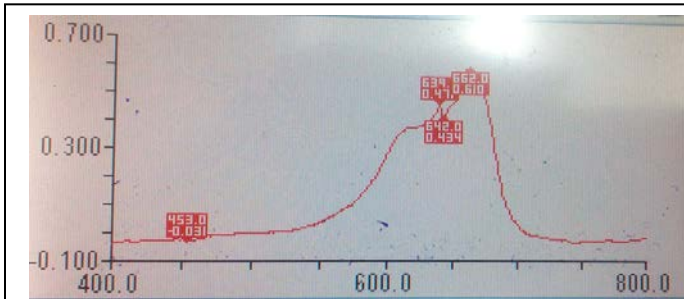


Figure IV.20 : Balayage de BM a 5mg/L

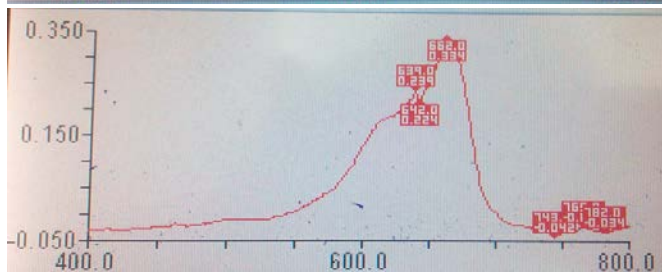


Figure IV.21: Balayage de BM après adsorption sur Bnt-brute (Co=5mg/L ; m=0.005g pH=5,8 ; Tamb ; t=60min)

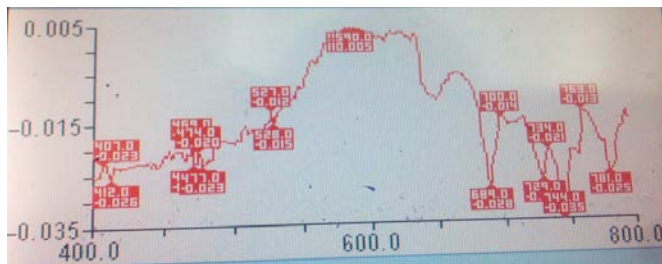


Figure IV.22 : Balayage de BM après adsorption sur Bnt-Na (Co=5mg/L ; m=0.005g,pH=5,8 ;Tamb ; t=60min)

D'après les (**Figure IV.20 ; Figure IV.21, Figure IV.22**); On remarque que pour les trois solutions de BM la longueur d'onde (λ_{max}) est constante (662nm), par contre leur absorbance en cette longueur d'onde diminue après adsorption pour la bentonite brute et purifiée et devient presque nulle pour Bnt-Na ($A=0.005$). Ceci, est dû absolument à l'efficacité d'adsorption de la bentonite sodique (Bnt-Na) par comparaison à celle de Bnt-brute. Ce résultat confirme encore une fois les résultats d'adsorption est de caractérisation qui ont été trouvés précédemment.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.7- Etablissement des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption.

IV.7.1- Détermination expérimentale du type d'adsorption :

Le résultat, correspondant à la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre de BM sur l'argile (Bnt-Na) en fonction de sa concentration à l'équilibre, est présentés sur la **Figure IV.23**

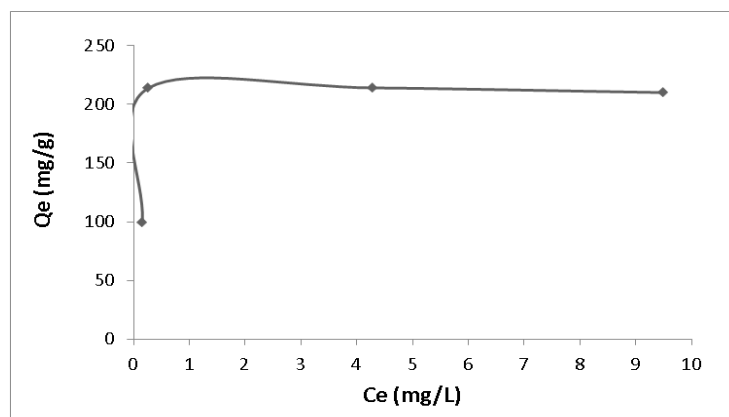


Figure IV.23 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite sodique ([BM] = 10ppm, $M_{Bnt} = 0.005g$, pH=5.8, t=60min)

L'allure de la courbe tracée montre que l'isotherme d'adsorption est de type I, elle est caractéristique d'une adsorption de type monocouche. Elle implique que la surface est essentiellement composée de micropores. Une fois ces micropores sont saturés d'adsorbat, la surface externe sera insuffisante pour une adsorption supplémentaire.

IV.7.2 Linéarisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption ont été étudié pour des concentrations comprises entre 5 à 20 ppm selon les trois modèles suivants : Langmuir, Freundlich, Elovich (**Tableau IV.2**). Le choix du modèle va se porter sur celui qui détient le coefficient de régression le plus élevé ainsi que le calcul de la quantité adsorbée théorique.

La linéarisation des équations de ces trois modèles a conduit aux résultats regroupés dans le **tableau IV.2** et aux graphes (**Figure IV.24**, **Figure IV.25** et **Figure IV.26**).

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Tableau IV.2: Linéarisation des équations des modèles étudiés

Modèle	Forme linéaire
Langmuir	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{K_L Q_{max}} \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$
Elovich	$\ln \frac{Q_e}{C_e} = \ln \frac{K_E}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} (Q_e)$

La linéarisation des équations de ces trois modèles a conduit aux résultats regroupés dans le **tableau IV.2** et aux graphes suivants :

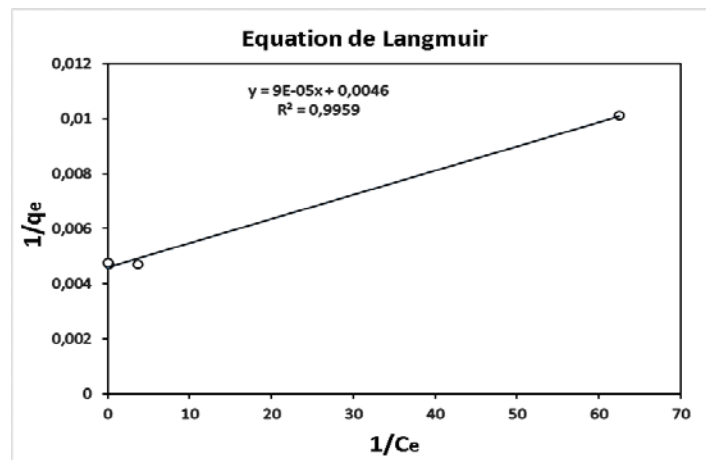


Figure IV.24 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur Bnt-Na

Chapitre IV : Partie Expérimentale

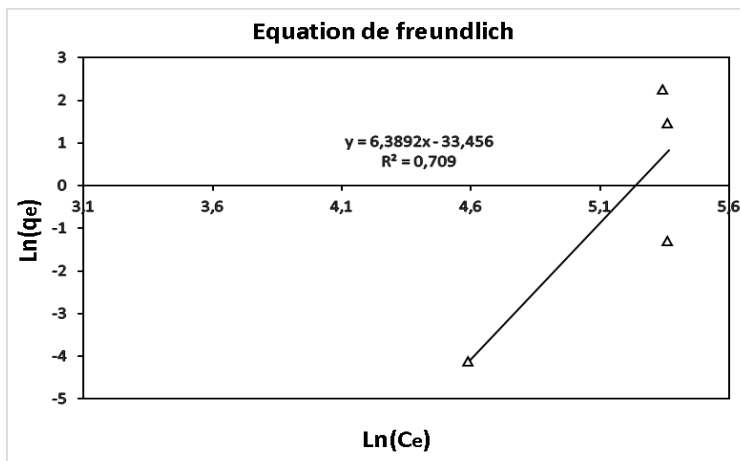


Figure IV.25: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur Bnt-Na

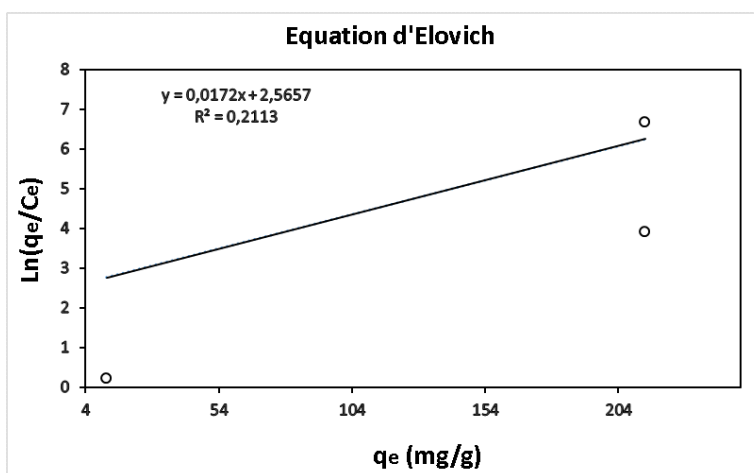


Figure IV.26: Modèle d'Elovich pour l'adsorption du BM sur Bnt-Na

Les paramètres d'adsorption pour BM sur Bnt-Na sont tirés à partir de ces graphes représentant ces trois modèles, les valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Tableau IV.3 : Paramètres d'adsorption et validation des modèles étudiés pour BM sur Bnt-Na

Modèle		
Langmuir	Théorique	Expérimental
Q_{\max} (mg/g)	217.39	214
K_L (L/mg)	51.11	
R^2	0.995	
Freundlich		
Q_{\max} (mg/g)	$5,24 \times 10^{-9}$	214
K_L ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)	$2,97 \times 10^{-15}$	
1/n	6.389	
R^2	0.709	
Elovich		
Q_{\max} (mg/g)	-	-
K_E (L/mg)	-	
R^2	0.211	

Les résultats obtenus à partir du **Tableau IV.3** montre que les modèle Freundlich, Elovich ne décrivent pas les données expérimentales avec de faible coefficients de régression de 0.709, 0.211 pour les deux modèles respectivement. Tandis que le modèle de Langmuir, décrit avec satisfaction les données expérimentales avec des coefficients de régression de 0.995, mais le choix du modèle d'isotherme va aussi se porter sur la comparaison entre la quantité adsorbée théorique et expérimentale, ceci nous amène à déduire que le modèle de Langmuir décrit le mieux le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène avec une quantité adsorbée théorique égale 217 mg/g qui est la plus proche de la valeur expérimentale 214 mg/g.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV.7.3- Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique a été effectuée en variant la concentration du polluant dans un intervalle compris entre **5-20 ppm**. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps et afin d'interpréter les données expérimentales, qui vont nous donner des informations essentielles sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile purifiée, nous avons utilisé quatre modèles cinétique résumés dans le tableau suivant.

Tableau IV.4: Formes des modèles cinétiques étudiés

Modèle	Forme linéaire
Pseudo-premier ordre	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_F t$
Pseudo-second ordre	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$
Diffusion intra-articulaire	$Q_t = K_{d,i} t^{1/2} + C$
Modèle d'Elovich	$Q_t = \beta \ln(t) + \alpha$

La représentation graphique (**Figure IV.27 ; IV28 ; IV29 ; IV30**) de ces quatre modèles cinétique a permis de déterminer les différentes constantes des modèles d'adsorption. Les résultats sont résumés dans **Tableau IV.4**.

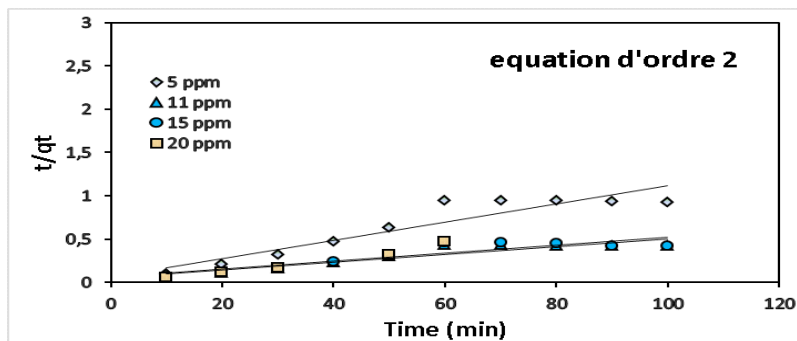


Figure IV.27 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du second ordre à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na

Chapitre IV : Partie Expérimentale

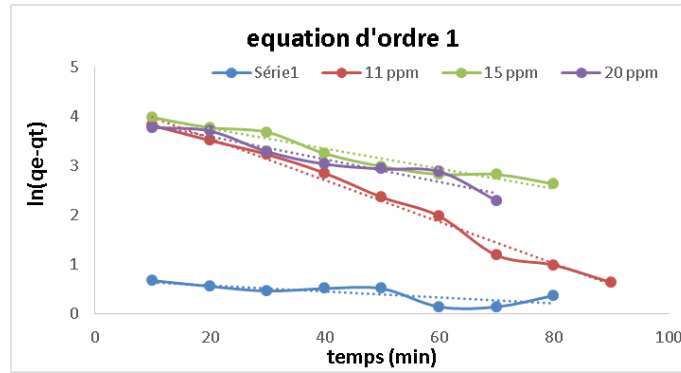


Figure IV.28 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du premier ordre à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na

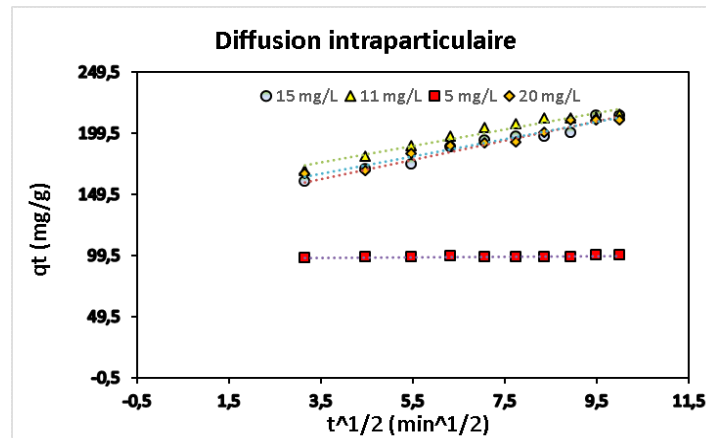


Figure IV.29 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du de diffusion intraparticulaire à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na

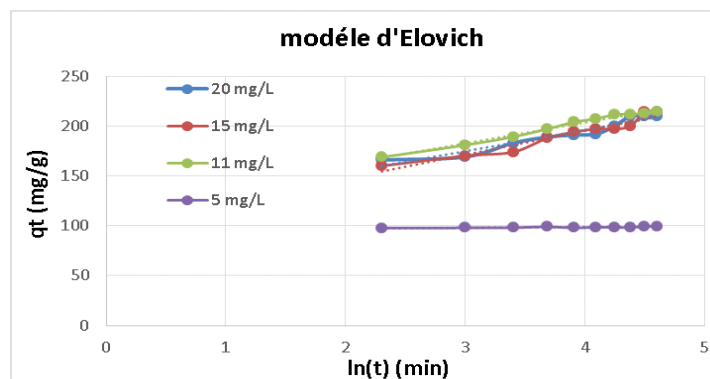


Figure IV.30 : Modélisation de la cinétique d'adsorption modèle d'Elovich à différentes concentrations du BM sur Bnt-Na

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Les résultats obtenus dans le **Tableau IV.5** présente les quatre modèles cinétiques détaillés avec les valeurs du coefficient de régression (R^2) et les quantités adsorbées à l'équilibre calculé théoriquement ($q_{\text{théorique}}$) ainsi que les valeurs des quantités adsorbées expérimentales (q_{exp}).

Tableau IV.5 : les valeurs théorique calculé selon les 4 modèles cinétiques

Ordre 1	20 (ppm)	15 (ppm)	10 (ppm)	5 (ppm)
R^2	0.94	0.954	0.986	0.61
K_1 (min^{-1})	0.023	0.0203	0.0422	0.0062
$q_{\text{théorique}}$ (mg/g)	58	64	81.45	2.02
q_{exp} (mg/g)	210	214	214.7	99.68
Ordre 2				
R^2	0.243	0.820	0.860	0.867
K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	-	-	-	-
$q_{\text{théorique}}$ (mg/g)	-	-	-	-
q_{exp} (mg/g)	-	-	-	-
Diffusion intra particulaire				
R^2	0.961	0.965	0.954	0.567
K_{id} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	7.0451	7.897	6.805	0.231
C (mg/g)	141.94	134.69	151	97
$q_{\text{théorique}}$ (mg/g)	211.45	214	219	99.31
q_{exp} (mg/g)	210	214	214.7	99.68
Modèle d'Elovich				
R^2	0.93	0.94	0.988	0.51
(g/mg)	111.26	24	21.15	21.17
α ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	21.17	100	120	111.26
$q_{\text{théorique}}$ (mg/g)	208	210	217	209

Chapitre IV : Partie Expérimentale

q_{exp} (mg/g)	210	214	214.7	99.68
-------------------------	-----	-----	-------	-------

A première vue, les coefficients de régression des modèles de Pseudo-premier ordre présentent des coefficients de régression qui fluctuent entre 0.61 et 0.986 pour les quatre valeurs des concentrations initiales du colorant. Mais si on compare les valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées, on peut donc conclure que ces deux équations ne s'adaptent pas cinétiquement aux résultats expérimentaux d'adsorption. Le modèle de pseudo second ordre a de faible coefficient de régression et il ne sera pas utiliser pour le calcul de quantités adsorbées.

Quant au modèle d'Elovich, ils présentent des valeurs de des coefficients de régression comprise entre à 0.51-0.930 et 0.056 pour les quatre concentrations Initiales testées avec des valeurs théoriques et expérimentales des quantités adsorbées qui sont très proche. Mais les coefficients de régression du modèle de diffusion intra-articulaire compris 0.567-0.960 sont plus élevés pour le modèle a l'exception pour le cas ou la concentration est égale a 10 ppm, et que les quantités adsorbées théorique sont très proche de celle des valeurs expérimentales, On peut donc conclure que les données expérimentales d'adsorption du colorant bleu de méthylène sont bien décrites par ce modèle d'équation cinétique.

Chapitre IV : Partie Expérimentale

Référence Bibliographique

- [1] Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda.
- [2] DERAFA.G, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas- Sétif-1.
- [3] Zennaki.A, Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de Master, Université Tlemcen.
- [4] Bennani.A.Karim, Badia.M, Mohsine.H, Bakasse.M, Yaacoubi.A, Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23, n° 4, 2010, p. 375-388.
- [5] Benguella B, Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen 2009.
- [6] WENG C.H. et Y.F. PAN, (2007). Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. J. Hazard. Mater.,144, 355-362
- [7] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar. 2003 « Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, Bioresour. Technol. 89, 121–124 ».
- [8] Mohamed BAGANE, Sami GUIZA, Elimination D'un Colorant Des Effluents De L'industrie Textile Par Adsorption, Ann. Chim. Sci. Mat, 2000, 25, pp. 615-626
- [9] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei. 2010«Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, World Academy of Science, Engineering and Technology 65, 790–795 ».
- [10] B. Zohra, K. Aicha, K.S. Fatima, B. Nourredine, D. Zouhir. 2008 «Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide, Chemical Engineering Journal 136, 295–305 ».

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de valoriser une argile de la région locale (ouest de l'Algérie) et en même temps de comparer les capacités maximales d'adsorption du bleu de méthylène (BM), sur l'argile brute et l'argile purifiée sodique.

Les résultats expérimentaux pour les deux argiles ont montré que le processus d'adsorption dépend faiblement du pH de la solution d'où on a choisi de travailler dans un milieu à pH naturel(5,8).

Une augmentation excessive de la masse de l'adsorbant peut diminuer l'adsorption. En effet, L'adsorption est favorisée à des faibles masses des argiles étudiées ($m=0,005g$).

L'adsorption est performante aux faibles concentrations (5ppm), effectivement lorsque la concentration du BM croit, il devient de plus en plus difficile pour ce colorant, de trouver un site de fixation sur les deux argiles.

L'effet de la température est négligeable pour l'adsorption du BM sur les deux argiles; d'où le fonctionnement à des températures ambiantes reste le meilleur choix.

L'établissement des isothermes d'adsorption a prouvé que le modèle de Langmuir est le plus convenable à l'adsorption du BM sur l'argile purifiée et sodique. D'où, La capacité d'adsorption maximale, déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir est très importante, elle est égale à $217mg.g^{-1}$.

L'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur l'argile purifiée a montré que le processus d'adsorption est très rapide; plus de 90 % de la quantité adsorbée du colorant est atteinte pendant les dix premières minutes pour une concentration de 5ppm de BM.

Le mécanisme d'adsorption peut être décrit par modèle de diffusion intraparticulaire .

Les résultats expérimentaux ont montré que les meilleurs rendements d'adsorption correspondent au cas d'argile traitée sodique. Effectivement, les valeurs maximales des rendements obtenus pendant 10 min et à une concentration initiale de $BM=5ppm$ sont les suivantes :

R = 49% pour Bnt-Brute

R = 90 % pour Bnt-Na

Ces propriétés supérieures d'adsorption de l'argile purifiée et sodifiée par rapport à celle du brute vis-à-vis du bleu de méthylène peuvent être dues à :

Conclusion générale

- sa texture poreuse particulièrement intéressante, montrés dans les images de MEB, de microscope optique et de DRX ;
- son type gonflant qui est de 10% ;
- sa composition chimique en surface.
- son pH_{PZC} (3.5) qui est nettement inférieure à celui de brut (5.6), donnant ainsi un large intervalle de pH favorisant ainsi, la fixation d'un colorant cationique tel que le bleu de méthylène.