



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
La République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة البحث العلمي والتعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/GC /2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

# ELEMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR ADSORPTION SUR UNE ARGILE NATURELLE

Présenté par :

1. M<sup>lle</sup> BELLAL Hafsa.
2. M<sup>lle</sup> CHEMLAL Bahria.

Soutenu le 13/ 07/ 2021 devant le jury composé de :

|                                 |       |            |                |
|---------------------------------|-------|------------|----------------|
| Président : AZIZ Abdellah       | Grade | Professeur | U - Mostaganem |
| Examineur : TERMOUL Mourad      | Grade | MCA        | U - Mostaganem |
| Examinatrice : ZERHOUNI Anissa  | Grade | MCB        | U - Mostaganem |
| Examinatrice : BELHOUARI Houria | Grade | MAA        | U - Mostaganem |
| Encadrant : ZIANE Samira        | Grade | MCA        | U - Mostaganem |

Année Universitaire : 2020 / 2021

## Remerciements

*Avant tous nous tenons à remercier le bon DIEU "الله" notre créateur, pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail.*

*Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadreur Mme «**ZIANE Samira**» Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour ses compréhensions, ses patiences, ses remarques qui ont été précieuses et ses soutiens et ses conseils qui nous a apporté tout au long de ce travail dans des moments difficiles.*

*Nous sommes particulièrement honorées par la présence de monsieur **AZIZ Abdellah**, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire.*

*Mes chaleureuses remerciements vont à Mme **ZERHOUNI Anissa**, maître-assistant à l'université de Mostaganem, et chef de notre département pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce mémoire.*

*Nous remercions également les membres du jury à Mme **BELHOUARI Houria**, Maître-assistant à l'Université de Mostaganem sans oublier monsieur **TERMOUL Mourad** Maîtres de conférences à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui nous ferons l'honneur de juger, et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants du département génie des procédés qui nous aidés, conseillés et guidés a fin de finaliser se présent mémoire fin d'étude dans des bonnes conditions.*

*Sans oublier de remercier l'ensemble des personnels du laboratoire SEA2M, et laboratoire pédagogique n°18 pour leur accueil (Mr Gana et Mme Youb Oum elkeir ..), pour les moyens qu'ils ont mis a notre disposition et leurs encouragements.*

*Toute notre amitié va vers nos collègues de la promo (Master 2 Génie Chimique) et puis le personnel de l'université, pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire*

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, mon père et ma mère pour leur  
Patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A ma jumelle et mon homme*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, mon père que dieu son âme qui surveillait  
mon confort et mon bonheur. Et ma mère pour leur  
Patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A ma sœur et mes frères*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à ce travail.*

# SOMMAIRE

| N°      |  | page |
|---------|--|------|
|         | INTRODUCTION GENERALE                        | 01   |
|         | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES                  | 02   |
|         | <b>CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE</b>          | 03   |
| I.1     | ARGILES                                      | 03   |
| I.1.1   | GENERALITE SUR LES ARGILES                   | 03   |
| I.1.2   | STRUCTURE ET CLASSIFICATION                  | 03   |
| I.1.3   | DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX        | 04   |
|         | Groupe minéraux à 7 A° ou 1 :1 (T-O)         | 04   |
|         | Groupe minéraux à 10 A° ou 2 :1 (T-O-T)      | 05   |
|         | Groupe minéraux à 14 A° ou 2 :1 :1 (T-O-T-O) | 05   |
| I.1.4   | LA BENTONITE                                 | 07   |
| I.1.4.1 | PROPRIETE DE LA BENTONITE                    | 07   |
| I.1.5   | MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITE | 08   |
| I.2     | LES COLORANTS                                | 09   |
| I.2.1   | GENERALITES                                  | 09   |
| I.2.2   | CLASSIFICATION DES COLORANTS                 | 10   |
| A       | CLASSIFICATION CHIMIQUE                      | 10   |
| i       | Les colorants azoïques                       | 10   |
| ii      | Les colorants anthraquinoniques              | 10   |
| iii     | Les colorants triphénylméthanés              | 10   |
| iv      | Les colorants indigoïdes                     | 11   |
| v       | Les colorants nitrés et nitrosés             | 11   |
| vi      | Les colorants xanthènes                      | 11   |
| I.2.3   | UTILISATION DES COLORANTS                    | 12   |

|          |   |    |
|----------|---|----|
| I.2.4    | TOXICITES DES COLORANTS   | 12 |
| I.2.5    | ROUGE NEUTRE  | 13 |
| I.2.5.a. | DEFINITION  | 13 |
| I.2.5.b  | STRUCTURE CHIMIQUE DU ROUGE NEUTRE  | 13 |
| I.2.5.c  | UTILISATION DE ROUGE NEUTRE   | 13 |
| I.2.5.d  | TOXICITES DE ROUGE NEUTRE   | 14 |
| I.3      | L'ADSORPTION  | 14 |
| I.3.1    | GENERALITES SUR L'ADSORPTION  | 14 |
| I.3.2    | TYPE D'ADSORPTION   | 15 |
| I.3.2.a  | Adsorption physique ou physisorption  | 15 |
| I.3.2.b  | Adsorption chimique ou la chimisorption   | 15 |
| I.3.3    | CINETIQUE D'ADSORPTION  | 15 |
| I.3.3.a  | Modèle pseudo-premier ordre   | 15 |
| I.3.3.b  | Modèle pseudo-second ordre  | 16 |
| I.3.3.c  | Modèle de diffusion intra-particulaire  | 16 |
| I.3.4    | ISOTHERMES D'ADSORPTION   | 16 |
| I.3.4.a  | Classification des isothermes   | 16 |
| I.3.4.b  | Modélisation des isothermes d'adsorption  | 18 |
| i        | Modèle de Langmuir  | 18 |
| ii       | Modèle de Freundlich  | 19 |
| I.3.5    | ETUDE THERMODYNAMIQUE   | 19 |
| I.4      | CONCLUSION  | 20 |
|          | BIBLIOGRAPHIES  | 21 |
|          | <b>CHAPITRE II : ELEMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR ADSORPTION SUR UNE ARGILE LOCALE</b> | 22 |
| II.1     | INTRODUCTION  | 22 |
| II.2     | ADSORBANTS ET ADSORBAT  | 22 |
| II.2.1   | ADSORBAT  | 22 |
| II.2.2   | ADSORBANT   | 22 |
| II.3     | METHODE D'ANALYSE   | 23 |
| II.4     | ADSORPTION DE ROUGE NEUTRE PAR UNE ARGILE BRUTE   | 24 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| II.4.1   | CONDITION OPERATOIRES                  | 24 |
| II.4.2   | BALAYAGE                               | 27 |
| II.4.3   | COURBE D'ETALONNAGE                    | 27 |
| II.5     | EFFET DU pH                            | 28 |
| II.6     | CINETIQUE D'ADSORPTION                 | 29 |
| II.6.1   | Modèle de pseudo premier ordre         | 30 |
| II.6.2   | Modèles du pseudo deuxième ordre       | 31 |
| II.6.3   | Modèle de diffusion intra-particulaire | 33 |
| II.7     | ISOTHERME D'ADSORPTION                 | 34 |
| II.7.1   | MODELISATION DES ISOTHERMES            | 36 |
| II.7.1.a | Isotherme de Langmuir                  | 36 |
| II.7.1.b | Isotherme de Freundlich                | 38 |
| II.8     | GRANDEURS THERMODYNAMIQUE              | 40 |
| II.9     | CONCLUSION                             | 42 |
|          | RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES            | 43 |
|          | COCLUSION GENERALE                     | 44 |

## RESUME

Élimination d'un polluant organique Rouge neutre (RN): colorant cationique, sur une argile naturelle et locale par adsorption a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage des paramètres influençant le système, tels le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en colorant. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, ainsi que ceux liés à la diffusion intra particulaire. Les résultats expérimentaux sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec de très grands coefficients de régression. L'équilibre est atteint à l'issue de 20 min de contact. Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption ; Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique, spontané et avec l'augmentation de désordre à l'interface solide-solution. Les résultats indiquent que cette argile de type bentonite est favorable pour être utilisée comme adsorbant économique pour l'élimination du colorant rouge neutre.

## SUMMARY

Removal of an organic pollutant Neutral Red (NR): cationic dye, on a natural and local clay by adsorption has been studied. Kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms were used to identify the mechanisms of retention. For the determination of the kinetics, the parameters influencing the system, such as pH, adsorbent mass and initial dye concentration, were adjusted. The results obtained were modeled according to the kinetic equations of pseudo-first order, pseudo-second order, as well as those related to the intraparticle diffusion. The experimental results are perfectly adjustable at pseudo-second order, with very large regression coefficients. Equilibrium is reached after 20 min of contact. The Langmuir model better expresses the type of adsorption; the values of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic, spontaneous and with increasing disorder at the solid-solution interface. The results indicate that this bentonite type clay is favorable to be used as an economical adsorbent for the removal of neutral red dye. .



## نبذة مختصرة

تمت دراسة إزالة الملوث العضوي المحايد الأحمر (NR): الصبغة الكاتيونية ، على الطين الطبيعي والمحلي عن طريق الامتزاز. تم استخدام الخواص الحركية والديناميكا الحرارية ومتساويات الامتزاز لتحديد آليات الاحتفاظ. لتحديد الخواص الحركية ، تم تعديل المعلمات التي تؤثر على النظام ، مثل الرقم الهيدروجيني ، وكتلة الممتزات ، وتركيز الصبغة الأولي. تم نمذجة النتائج التي تم الحصول عليها وفقاً للمعادلات الحركية من الدرجة الأولى الزائفة ، الدرجة الثانية الزائفة ، وكذلك تلك المتعلقة بالانتشار داخل الجسيمات. النتائج التجريبية قابلة للتعديل تماماً بترتيب الثانية الزائفة ، مع معاملات الانحدار الكبيرة جداً. يتم الوصول إلى التوازن بعد 20 دقيقة من التلامس. يعبر نموذج Langmuir بشكل أفضل عن نوع الامتزاز ؛ تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية ماصة للحرارة وعفوية مع اضطراب متزايد في واجهة المحلول الصلب. تشير النتائج إلى أن هذا النوع من الطين البنتونيت مناسب لاستخدامه كمتناز اقتصادي لإزالة الصبغة الحمراء المحايدة.

## INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, métaux lourds, phénols...) ou agricole (pesticides, engrais,) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [1].

Au vu de ces différents problèmes posés à notre environnement, beaucoup de méthodes de traitement des rejets industriels ont été rapportées dans la littérature. Parmi ces méthodes, la précipitation chimique, l'échange ionique, la neutralisation, la filtration sur membrane, biologique, électrochimie, photochimique et l'adsorption sont parmi les méthodes les plus largement employées pour l'élimination des colorants. Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est l'une des méthodes la plus largement utilisée pour l'élimination de polluants des eaux contaminées. L'adsorption est un procédé de choix pour traiter les effluents industriels et un outil utile pour protéger l'environnement [2].

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés : la coagulation floculation, l'électrocoagulation et l'adsorption sur charbon actif. Les recherches se sont orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels comme les matières agricoles et les argiles en raison de leurs disponibilités et de leurs faibles coûts [3].

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol) [4].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un colorant cationique (le rouge neutre) par adsorption sur une argile naturelle commercialisée de type bentonite.

Ce mémoire est constitué de deux parties :

- La première est une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur les argiles, quelques généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption.
- La deuxième partie consiste de notre étude expérimentale portera sur l'influence de divers

paramètres réactionnels sera prise en compte (la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, pH, le temps de contact, la température) et validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption. A l'issue de ce travail, une conclusion générale.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] BENDOU, S. « Utilisations Des Argiles Traitées Pour La Décoloration Des Bains De Teinture ». Mémoire De Magistère, Université m'Hamrd Bougara Boumerdes , Algérie,2009.
- [2] AMIROUCHE, L. « Etude Du Pouvoir De Sorption Du Cuivre (II), Du Zinc (II) Et Des Polyphénols Par Les Bentonites Sous L'effet Des Irradiations Micro-Ondes ». Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.
- [3] RASMAL, H. KERMANE, Z. « Etude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite ». Thèse de Licence, Université Dr. Moulay Tahar, SAIDA, Algérie, 2015.
- [4] ZAHAF, F. « Etude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées A L'adsorption Des Polluants ». Thèse De Doctorat, Université Mustapha Stambouli De Mascara, Algérie ,2017.

# CHAPITRE I

## PARTIE THEORIQUE

### I.1.ARGILES

#### I.1.1. GENERALITE SUR LES ARGILES

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de  $2\mu$  environ [2].

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [3].

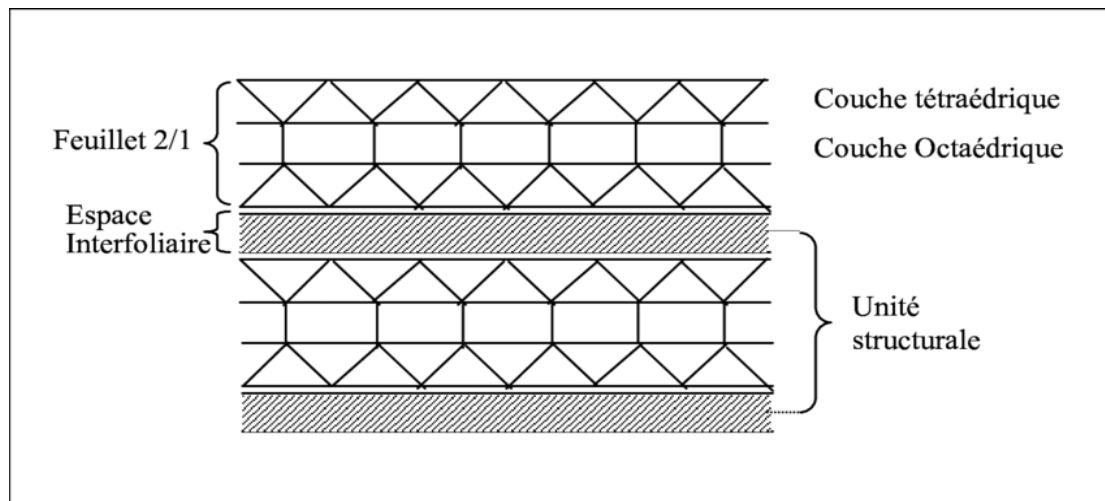
En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. En raison de leurs propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles occupent un vaste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

#### I.1.2. STRUCTURE ET CLASSIFICATION

Les argiles sont classées en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, des substitutions, de la charge et du remplissage de l'espace inter foliaire.

Les deux principaux types de feuillets sont les **TO** (ou 1 :1), formés par l'assemblage d'une couche **T**(Tétraédrique) et d'une couche **O**(Octaédrique) et les **TOT** (ou 2 :1), formés par l'assemblage d'une couche **O** entre deux couches **T**. Le cation de la couche **O** peut être substitué par des cations di ou trivalents. Le feuillet est appelé tri octaédrique si les cations sont divalents ; l'ensemble des cavités octaédriques est alors occupé. Le feuillet est appelé di octaédrique si les cations sont trivalents ; deux sites sur trois adjacents sont alors occupés par un cation, le troisième restant vacant.

- Couche tétraédrique : composé principalement de silice ( $\text{SiO}_4$ ), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre [4].
- Couche octaédrique : constitue principalement d'alumine  $\text{Al}(\text{OH})_6$  dont l'oxygène ou Les groupes hydroxyles occupent les sommets d'octaèdre et l'aluminium occupe le centre.
- Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau.



**Figure I.1:** Structure élémentaire de feuillet d'argile.[5]

### **I.1.3.DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX**

Les argiles sont classées en trois grandes classes de minéraux selon l'épaisseur de leurs feuillets :

#### **Groupe minéraux à 7 Å ou 1 :1 (T-O)**

Leur feuillet est composé d'une couche de cations tétraédriques et une autre couche de cations octaédriques, le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite Figure (I.2).

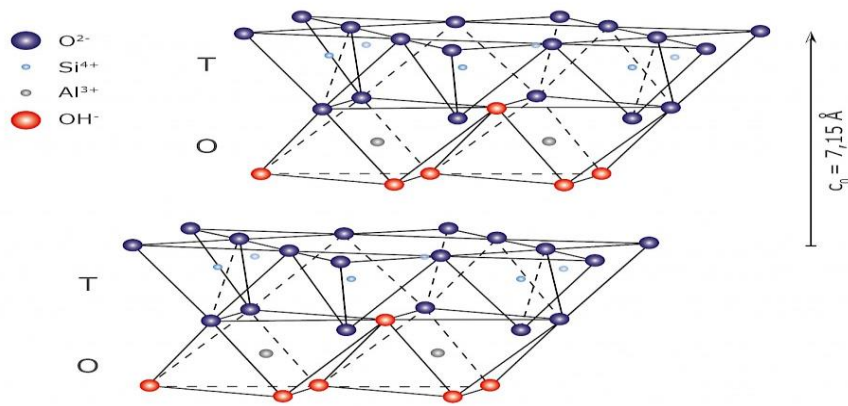


Figure I.2: Minéraux argileux de type 1:1.

### Groupe minéraux à 10 Å° ou 2 :1 (T-O-T)

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å°, cela est du à la présence d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, parmi ces minéraux il y'a les smectites et les illites.

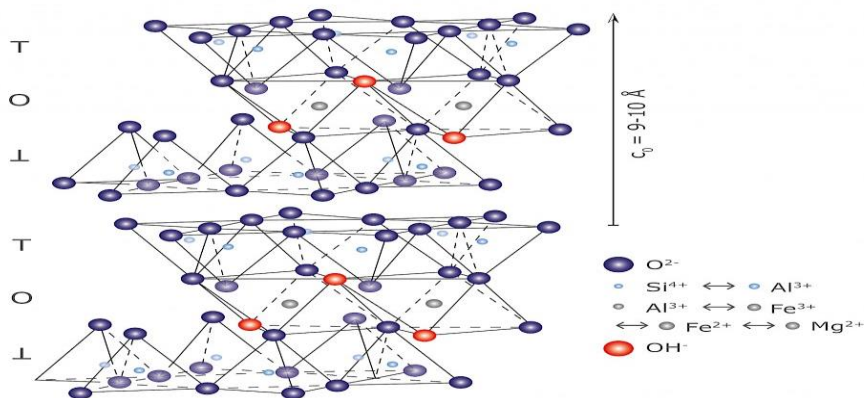
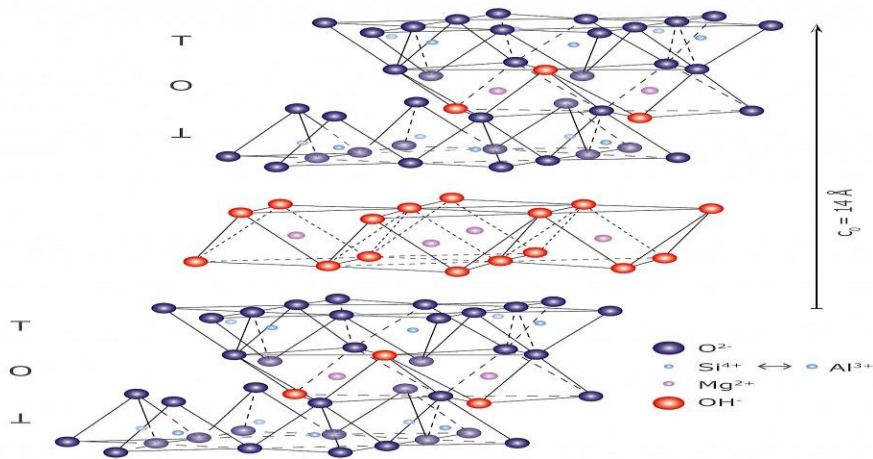


Figure I.3: Minéraux argileux de type 2:1.

### Groupe minéraux à 14 Å° ou 2 :1 :1 (T-O-T-O)

Ce sont les argiles les plus complexes et on les rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, parmi ces minéraux il y'a chlorites.



**Figure I.4:** Minéraux argileux de type 2:1:1.

Tableau suivant résume la classification des argiles:

**Tableau II.1:** classification des phyllo silicates. [6]

| Type             | Groupe               | Sous groupe                  | Espèces                                  | Formules  |
|------------------|----------------------|------------------------------|--|---|
| <b>1 : 1</b>     | Kaolinites           | Kaolinites                   | Dichite, nacrite                         | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$   |
|                  |                      |                              | Kaolinite<br>méthalloysite<br>halloysite | $Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>$Al_2Si_2O_5(OH)_4$<br>$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ |
|                  | Talc                 | Pyrophyllite                 | Pyrophyllite                             | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  |
|                  |                      |                              | Talc                                     | $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  |
|                  | Smectites            | Smectites<br>Dioctaédriques  | montmorillonite                          | $(Al, 67Mg, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$                                  |
|                  |                      |                              | Smectitestrioctaédriques                 | saponite  |
| <b>2 : 1</b>     | Vermiculites         | vermiculite<br>dioctaédrique | vermiculite<br>dioctaédrique             | $(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$                             |
|                  |                      | Micas Dioctaédrique          | Muscovite                                | $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$                                       |
|                  | Micas Trioctaédrique | Phlogopite                   | $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$              |   |
| <b>2 : 1 : 1</b> | Chlorite             | Chlorite trioctaédrique      | Espèces différentes                      | $(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$                             |

## **I.1.4.BENTONITE**

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle a été découverte pour la première fois.

\* La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que fois de cendres volcaniques, d'après la Thèse de G.Millot, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et PH légèrement ou nettement alcalin [7].

### **I.1.4.1.PROPRIETE DE LA BENTONITE**

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

1. La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. ( une grande dispersion) .

Lorsqu'il n y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.

2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions  $\text{OH}^-$ .

3. Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH , à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.

4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Ils'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) [8].



### I.1.5. MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITE

La montmorillonite est une argile de type 2/1, dite encore **TOT** (tétraèdre/octaèdre/tétraèdre). Cela signifie qu'un feuillet de montmorillonite est formé de trois couches :

- une couche octaédrique  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$  : 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les  $\text{OH}^-$  et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.
- et deux couches tétraédrique qui recouvrent de chaque côté la couche octaédrique à sa base;  $\text{SiO}_4$  : 5 atomes pour 4 sommets + le silicium au milieu. Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.

Les imperfections dans le cristal sont compensées par des cations inter-foliaires qui assurent la neutralité électrique du minéral.

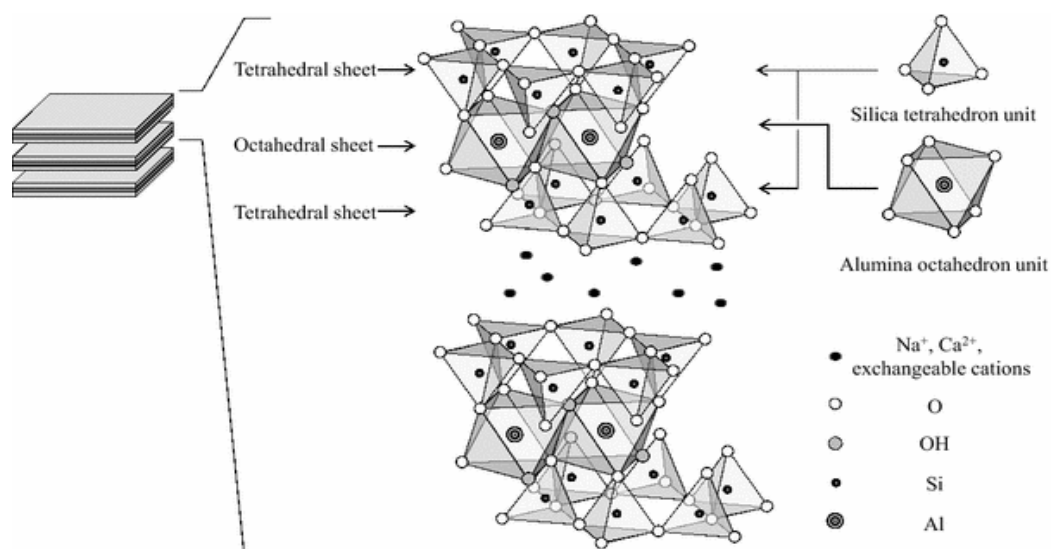


Figure I.5. Structure de La montmorillonite.

## I.2. LES COLORANTS

### I.2.1.GENERALITES

• Un colorant est une molécule organique aromatique utilisée pour donner la coloration à un objet ou une solution, cette coloration est due soit à l'adsorption du colorant sur l'objet, soit à la réflexion du colorant.

• Avant le début de synthèses de colorant on a utilisé des colorants naturels. A l'heure actuelle des milliers de colorants sont misent à l'utilisation dans plusieurs domaines, cette utilisation doit répondre à des critères bien définis tel que la résistance thermique ou chimique... etc. [9].

• Les matières colorantes sont caractérisées par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 - 750 nm).

• Les colorants organiques sont classés en deux catégories suivant leur synthèse: - Colorants naturels : sont très diffusés, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. Ils restent toujours très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes. - Colorants synthétiques: sont fabriqués principalement à partir de produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont classés selon leur structure chimique, et leur procédé d'application sur différents substrats tel que textiles, papier, cuir, matières plastiques, ....etc.

• La molécule colorante possède certain groupes d'atomes insaturées appelés « chromophore » qui sont des groupements aromatiques (systèmes  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. La molécule est devenue chromogène.

•Le chromogène possède un deuxième groupe nommé auxochrome, ces groupe ont la faculté de s'ioniser tel que  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . En effet, les auxochromes ont la propriété d'augmenter la coloration

**Tableau I.2:**Groupes chromophores et aux ochromes, classés par intensité croissante [10].

| <b>Groupes chromophores</b>                         | <b>Groupes auxochromes</b>                |
|---|---|
| $\text{N} = \text{N}$ : groupe azoïque              | $\text{NH}_2$ : Amino                     |
| $\text{N} = \text{O}$ : groupe nitro                | $\text{NHCH}_3$ : Methylamino             |
| $\text{C}=\text{O}$ : groupe cétonique ou carbonyle | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ : Demethylamino |
| $\text{C}=\text{C}$ : groupe vinyl                  | $\text{OH}$ : Hydroxyle                   |
| $\text{C} = \text{S}$ : groupe thiocarbonyle        | $\text{OR}$ : Alkoxy                      |
| $\text{C}=\text{S}$ : Sulfure                       | Groupes donneurs d'électrons              |

## I.2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

La classification peut se faire selon plusieurs critères: chimique, tinctoriale, commerciale. Les classements chimique et tinctorial sont les plus fréquents.

### A. CLASSIFICATION CHIMIQUE

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [11,12] :

#### i. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont comme groupement chromophore le groupe (N=N) qui relie entre deux noyaux benzéniques, selon le nombre de groupement (N=N) on distingue trois types : les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques.

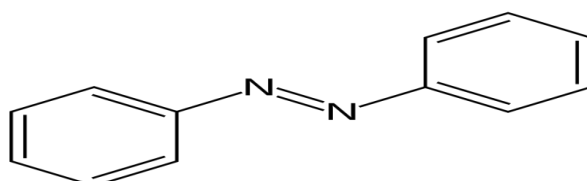


Figure I.6: Molécule d'un colorant azoïque.

#### ii. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont les plus utilisés après les colorants azoïques, Leur formule générale est dérivée de l'anthracène et le chromophore est un noyau quinonique sur lequel on peut trouver des groupes hydroxyles(OH) ou amino (NH).

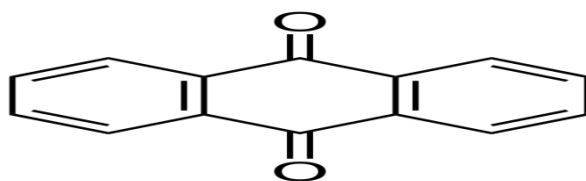


Figure I.7: Molécule d'un colorant anthraquinonique.

#### iii. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure qui possède trois cycles phényle liés à un atome carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

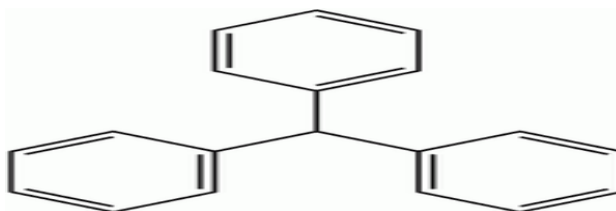


Figure I.8: Structure du colorant triphénylméthane.

#### **iv. Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise.

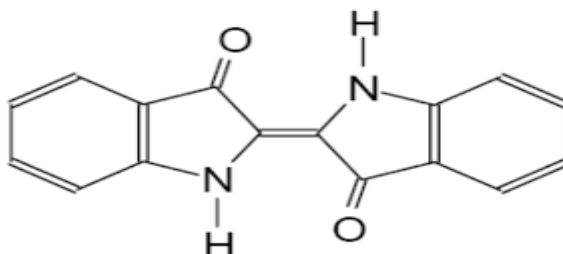


Figure I.9: Exemple de colorant indigoïdes.

#### **v. Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et parmi les classes les plus anciennes. Ils sont toujours utilisés, à cause de leur prix très modéré lié à leur structure moléculaire simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho et d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

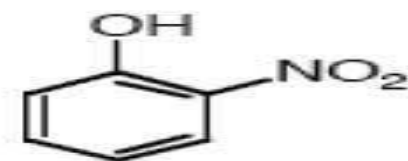


Figure I.10: Structure d'un colorant nitros.

#### **vi. Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

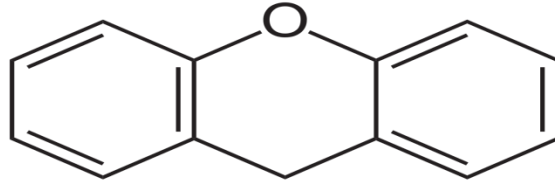


Figure I.11: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

### I.2.3. UTILISATION DES COLORANTS

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,...

➤ **Dans l'industrie**

- Dans l'industrie du bâtiment: peintures, matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'industrie des matières plastiques.
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

➤ **Dans la chimie**

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

➤ **En biologie**

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

### I.2.4. TOXICITES DES COLORANTS

Les eaux usées provenant de la teinture des textiles sont un énorme polluant dans le monde entier. Certains colorants ne se dégradent jamais dans l'eau. D'autres qui se dégradent produisent des substances nocives lorsqu'ils se décomposent. Les additifs utilisés au cours du processus de teinture comprennent des substances nocives telles que les alcalins et les acides, elles peuvent causer la mortalité, des effets mutagéniques et cancérogènes. Les eaux usées provenant de la teinture des textiles affectent également la vie des plantes dans l'eau, car de nombreux colorants contiennent des substances qui diminuent la photosynthèse, le processus par lequel les plantes obtiennent des nutriments.

## I.2.5. ROUGE NEUTRE

### I.2.5.a. DEFINITION

Le rouge neutre (ou rouge de toluylène ou rouge basic V) est un composé chimique toxique (aromatique hétérocyclique), souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes. Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau (I.3).

Tableau I.3 : propriétés physico- chimique de rouge neutre

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Formule brut                        | C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>                                  |
| Synonyme                            | rouge de toluylène, rouge basic V   |
| Masse moléculaire (g/mol)           | 288,78  |
| État physique                       | poudre  |
| Couleur                             | rouge foncé   |
| Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C) | 50  |
| Odeur                               | caractéristique   |
| Point de fusion (°C)                | 290   |
| Pka                                 | 7,1   |
| Ph                                  | 6.8   |
| Inflammabilité et explosibilité     | Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air. |

### I.2.5.b. STRUCTURE CHIMIQUE DU ROUGE NEUTRE

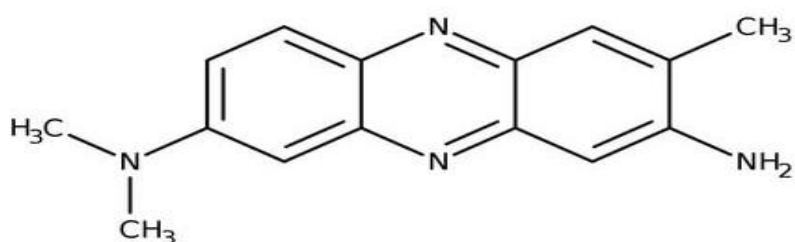


Figure I.12: Structure chimique du rouge neutre.

### I.2.5.c. UTILISATION DE ROUGE NEUTRE

Il est utilisé comme colorant généraliste en histologie, pour rendre certains détails visibles au microscope optique. Seul ou combiné à d'autres colorants, il colore :

- les lysosomes en rouge.
- les tissus embryonnaires (en combinaison avec le colorant Vert Janus B).
- le sang (pour la coloration supravitale d'échantillons de sang).
- l'appareil de Golgi à l'intérieur de cellules.
- les corps de Nissl dans les réseaux de neurones ou un neurone.
- la vacuole des cellules végétales

#### **I.2.5.d.TOXICITES DE ROUGE NEUTRE**

- Toxicité aiguë
- Corrosion cutanée/irritation cutanée
- Lésions oculaires graves/irritation oculaire
- Sensibilisation respiratoire ou cutanée
- Mutagénicité sur les cellules germinales
- Cancérogénicité
- Danger par aspiration

### **I.3.ADSORPTION**

#### **I.3.1.GENERALITES SUR L'ADSORPTION**

L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des liquides et des gaz dans plusieurs domaines comme les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques. Malgré les récentes recherches dans le domaine des traitements des eaux usées, l'adsorption reste toujours une procédure utilisable et avec de bons résultats pour l'élimination des substances organiques toxiques comme les colorants des eaux usées. Dans le domaine de traitement des eaux usées, l'adsorption consiste à extraire de l'eau, les polluants résiduels solubles en utilisant les propriétés adsorbantes des matériaux argileux (argile ou argile modifiée) ou d'autres matériaux comme les charbons actifs. L'adsorption est une méthode de séparation, bien adaptée pour purifier les gaz et les liquides. Elle est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules liquides ou gazeux (l'adsorbé) sur la surface du solide (l'adsorbant) par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals ou des liaisons chimiques.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique accompagnée par une diminution d'énergie libre du système et un dégagement de chaleur. À la surface du solide existe des forces physiques ou chimiques non compensées, ces forces conduisent à deux types d'adsorption:

adsorption chimique ou chimisorption et adsorption physique ou physisorption.

### **I.3.2. TYPE D'ADSORPTION**

Selon la nature de force qui existe a la surface d'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption.

#### **I.3.2.a. Adsorption physique ou physisorption**

La fixation d'adsorbat sur l'adsorbant est due a des forces d'interaction physique, qui font intervenir des forces de Van Der Waals et des liaisons d'hydrogène, elle est favorable à des basses températures, et caractérisée par une énergie d'adsorption faible de l'ordre de quelque kilocalories. La physisorption est rapide et réversible.

#### **I.3.2.b. Adsorption chimique ou la chimisorption**

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible, lente géré par des interactions chimiques qui font intervenir des liaisons covalentes ou électrovalentes de même types que celle si qui liée les atomes de la même molécule, Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie très élevée.

### **I.3.3. CINETIQUE D'ADSORPTION**

La cinétique d'adsorption peut être définie par l'évolution de la quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat, l'étude cinétique de processus d'adsorption nous donne des information sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant). Les modèles suivants sont utilisés pour décrire le comportement cinétique d'adsorption [13].

#### **I.3.3.a. Modèle pseudo-premier ordre**

Ce modèle a été proposé par Lagergreen, il est exprimé par la relation suivante :

$$dQ_t / dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (I.1)$$

Avec:

$Q_e$ : quantité de soluté adsorbé a l'équilibre (mg/g).

$Q_t$ : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

$K_1$  : Constante de vitesse de premier ordre (min<sup>-1</sup>).

Après intégration, l'équation s'écrit :



$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{I.2})$$

### I.3.3.b. Modèle pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, le cas d'une fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et celle de la fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Avec :

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

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{I.4})$$

### I.3.3.c. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le paramètre de vitesse de diffusion intra-particulaire est donné par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{I.5})$$

Où :

$k_{id}$  : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).

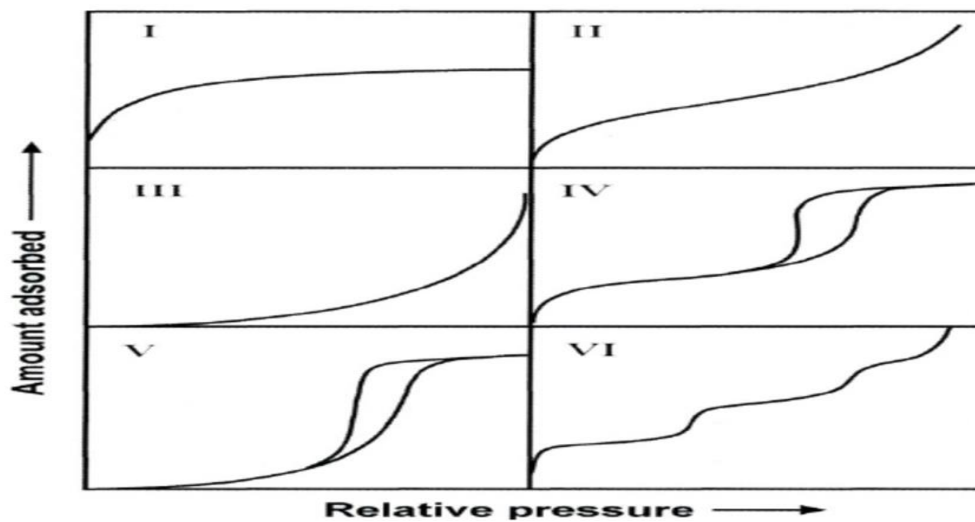
$l$  : l'ordonnée à l'origine.

## I.3.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

### I.3.4.a. Classification des isothermes

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée. Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les isothermes d'adsorption peuvent être classés en six types figure (I.13) [14].



**Figure I.13:** Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [15].

- **L'isotherme de type I:** caractérise l'adsorption soit sur des adsorbant microporeux soit ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit des interactions relativement fortes entre l'adsorbant et l'adsorbant, une adsorption en monocouche correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est rempli complètement. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- **L'isotherme de type II:** correspond à l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (supérieur à 20 nm) ou macroporeux. La formation de la monocouche (remplissage de micropores) est suivie d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.
- **L'isotherme type III:** dérive d'isotherme de type II, avec une première partie complètement inexistante. Les multicouches sont formées dès les faibles pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.
- **L'isotherme de type IV:** pour les adsorbants méso-poreux. Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des méso-pores par condensation capillaire. Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V.
- **Les isothermes de type V:** pour les adsorbants méso-poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les faibles pressions. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso-pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- **Les isothermes de type VI:** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption

multicouche sur une surface non poreuse très homogène. la figure 2 représente les différents types d'isothermes de la classification IUPAC.

### **I.3.4.b. Modélisation des isothermes d'adsorption**

La modélisation mathématique fournit une relation à l'équilibre entre la concentration d'adsorbant en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire cette relation, les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

#### **i. Modèle de Langmuir:**

C'est le premier modèle proposé, il est simple et largement utilisé. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- les sites d'adsorption doivent exister sur la surface d'adsorbant et n'être susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'adsorption se fait en monocouche complètement saturée.
- les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

$$Q_e/Q_m = (K_L C_e) / (1 + (K_L C_e)) \quad (I.6)$$

Avec:

$Q_e$ : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$Q_m$ : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g)

$C_e$ : concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/l)

$K_L$  : Constante de Langmuir (l/mg).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne:

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e/Q_m \quad (I.7)$$

On peut déterminer  $Q_m$  et  $K_L$  à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de  $(C_e/Q_e) = f(C_e)$

#### **ii. Modèle de Freundlich :**

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 d'un adsorbant. Elle se présente sous la Forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.8})$$

Où:

$K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.

La linéarisation de l'équation précédente nous donnera :

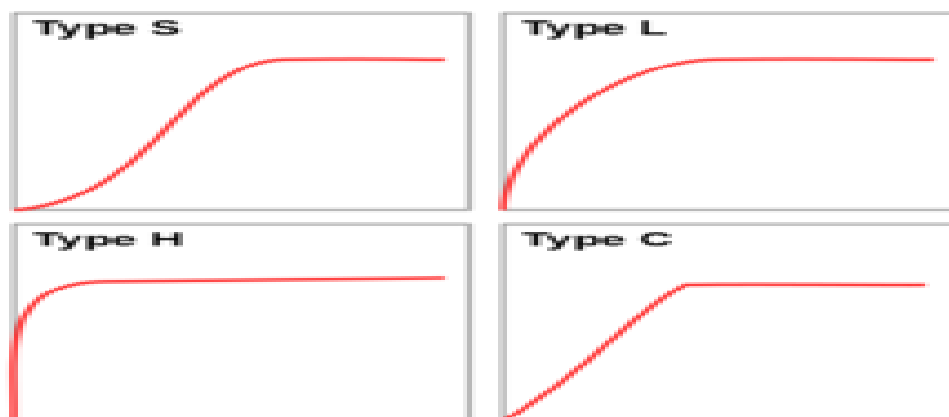
$$\ln Q_e = 1/n * \ln C_e + \ln K_F \quad (\text{I.9})$$

La représentation graphique de  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$  permet de déterminer les constantes  $K_F$  et  $n$ .

La valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption indique la forme de l'isotherme donner des informations capitales sur le mécanisme d'adsorption. Selon la valeur de  $1/n$  ;

on distingue les cas suivants : [16]

- $1/n=1$  Isotherme est linéaire de type C
- $1/n>1$  Isotherme est convexe de type S
- $1/n<1$  Isotherme de concave de type L
- $1/n \ll 1$  Isotherme de type H



**Figure I.14:** Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

### I.3.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), les changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

$\Delta G$  : Enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial.

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface à la température  $T$ , l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique  $\Delta H$  (qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant), et un terme entropique  $\Delta S$  (qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface).

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.10})$$

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

L'équation d'Eyring nous permet de calculer les paramètres thermodynamiques:

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{I.11})$$

Avec:

$K_d = Q_e / C_e$ : constante de distribution de sorption

R: constante des gaz parfaits

T: température (K)

La variation d'entropie ( $\Delta S$ ) est une mesure du désordre.

#### **I.4. CONCLUSION**

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de la bentonite et le principe de sa modification chimique. Le principe de l'adsorption a été également brièvement discuté, entre forces d'adsorption et les isothermes en phase liquide. Nous avons également rapporté les propriétés physicochimiques de RN, car elle sera adsorbée par l'argile.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] CAILLERE,S. HENIN,S, « Minéralogie des argiles », MassonetCie1963.
- [2] MILLOT, G, « Géologie des argiles, Tome I », Masson1954.
- [3] HERNANDEZ, G M. « Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images ».Thèse de doctorat, p17(2002).
- [4] Jozja, N. « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2003.
- [5] R.Calvet, « Le sol, propriétés et fonctions. Tome I : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Dunod, Paris, 2003.
- [6] Bakhti, A M. Saïd, O. Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite. Water Quality Research Journal of Canada. (2005),(40), 177 – 183.
- [7] J. J. FRIPIAT. Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc. Chim . France. (1962), 617-644.
- [8] BRINDLY, G.W. RAY S. Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Minéral. (1964),(49),106 -119.
- [9] Aderonke, A A. Idowu, O A. Olugbenga, S B. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Applied Water Science. (2017), (7) ,543-568.
- [10] Guivarch, E Z. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [11]Said, B. Sara, E.Ahmed,E. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. Appl. J. Envir. Eng. Sci. (2017). 311-320.
- [12]Zennaki,A. « Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants », Mémoire de master.Université de Tlemcen.Algérie .2016.
- [13] Chambley, H. « Claysedimentology», Edition Springer Verlag, 1989.
- [14]FOLLIVI,K A. « Caractérisation Des Matériaux Adsorbants Pour Le Stockage De L'hydrogène» ; Thèse de doctorat. Université du Québec a Trois Rivières .Août 2015.
- [15] Ziati, M. « Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement », Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba. Algérie. 2012.
- [16] Ming, Q. Qing-Ping, j. Xiao-ying, w. Zu-liang, j C. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. Hazardous Materials. (2009). (170).332–339

## CHAPITRE II

### ELEMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR ADSORPTION SUR UNE ARGILE NATURELLE

#### II.1.INTRODUCTION

Cette partie présente le pouvoir d'élimination de Rouge Neutre (RN) choisi comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur l'argile brute. Le but de notre étude consiste à déterminer certains paramètres influençant d'adsorption tels que : le temps de contact, le pH, la température et la concentration initiale en colorant, L'étude menée consiste en un suivi cinétique, établissement des isothermes expérimentales, leur modélisation et la détermination des paramètres thermodynamiques.

#### II.2. ADSORBANTS ET ADSORBAT

##### II.2.1. ADSORBAT

Le colorant considéré dans cette étude est le Rouge Neutre (rouge de toluylène ou rouge basic V, ou Basic Red5) est un composé chimique organique toxique dont la formule chimique est  $C_{15}H_{17}ClN_4$ , souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif de polluants organique de taille moyenne d'une part, d'autre par le nombre important d'étude de son adsorption sur les solides et son usage pour caractériser les matières adsorbants et pour déterminer la surface spécifique. Le rouge neutre est un colorant cationique, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement [1].

La figure (II.1) présente sa structure moléculaire.

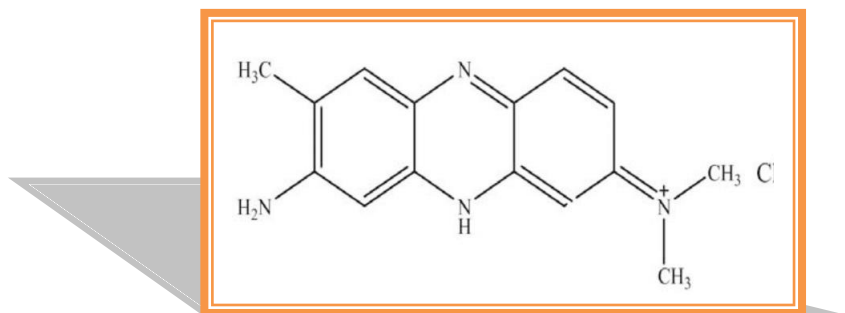


Figure II.1: Structure moléculaire chimique du colorant rouge neutre.

##### II.2.2. ADSORBANT

L'adsorbant ou le matériau argileux que nous avons utilisés dans notre travail est une bentonite locale riche en montmorillonite de couleur grise, provient des gisements de Mostaganem, situé dans l'Ouest algérien. Elle contient principalement de la silice (60,49 %) et l'alumine (12,7%). les analyses de la composition chimique sont effectuées au laboratoire de la cimenterie lafarge de Oggaz- Sig. Wilaya de Mascara. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.1).



**Figure II.2:** Argile brute sous forme d'une roche.

**Tableau II.1:** Composition chimique de bentonite.

| Composition chimique | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Ti <sub>2</sub> O | Perte au feu (P.F) |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| % en poids           | 60,49            | 12,7                           | 2,70                           | 3,60 | 2,29 | 2,28             | 1,55              | 0,30              | 13,8               |

On remarque que les constituants prédominants sont : la silice et l'alumine.

La valeur du rapport SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égale à 4,76. Tableau (II.1), Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains chercheurs présentent se rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite (SiO<sub>2</sub> supérieure à 60%). Au vu de la prépondérance du pourcentage de calcium sur celui du sodium, ceci suggère que cette bentonite est de type calcique.

### II.3.METHODE D'ANALYSE

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible (OPTIZEN) Figure (II.3) est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert :

$$A = \log (10/I) = \epsilon.C.L \quad (II.1)$$

Avec:

A: Absorbance.



$\epsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C: Concentration du soluté.

L: Epaisseur de la cellule optique.

I: Intensité du faisceau émergent de la solution.

$I_0$ : Intensité du faisceau incident.



**Figure II.3** :spectrophotométrie UV Visible

## **II.4. ADSORPTION DE ROUGE NEUTRE PAR UNE ARGILE BRUTE**

### **II.4.1. CONDITION OPERATOIRES**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, le protocole se déroule comme suit : une masse connue 0,02 g de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de rouge neutre à pH = 4,83 et à la concentration désirée sous une agitation constante de 600 tr•min<sup>-1</sup>. La fluctuation de températures ambiante à T = 25°C, dans lequel l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes. Par la suite, le mélange de la phase solide et la phase liquide est séparé par centrifugation. La quantité de rouge neutre adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à la différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$ ).

Ces paramètres ont été utilisés, suite à une optimisation du pH, du ratio solide/solution et du temps de contact et température.

La quantité ou la capacité d'adsorption du colorant rouge neutre a été calculée. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.2})$$

Où:

$Q_e$ : La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_i$ : La concentration initiale en colorant ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$C_{eq}$ : La concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$V$ : Le volume de la solution (L).

$M$ : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

Pour l'étude cinétique,  $Q_e$  et  $C_e$  ont été remplacés par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, soit

$$Q_t = (C_i - C_t) \cdot V / M \quad (\text{II.3})$$

Avec:

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_t$  : Concentration à l'instant  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau (II.2) regroupe l'ensemble des conditions opératoires

**Tableau II.2:** conditions opératoires considérées pour l'adsorption d'argile brute.

**1 / PH**

| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg/L) | Concentration de l'adsorbant (g/L) | pH de la solution                    | Température (°C) |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------|
| 20                     | 400                                | 1                                  | 3,63<br>4,83<br>7,25<br>9,6<br>11,06 | 25               |

**2 / Cinétique**

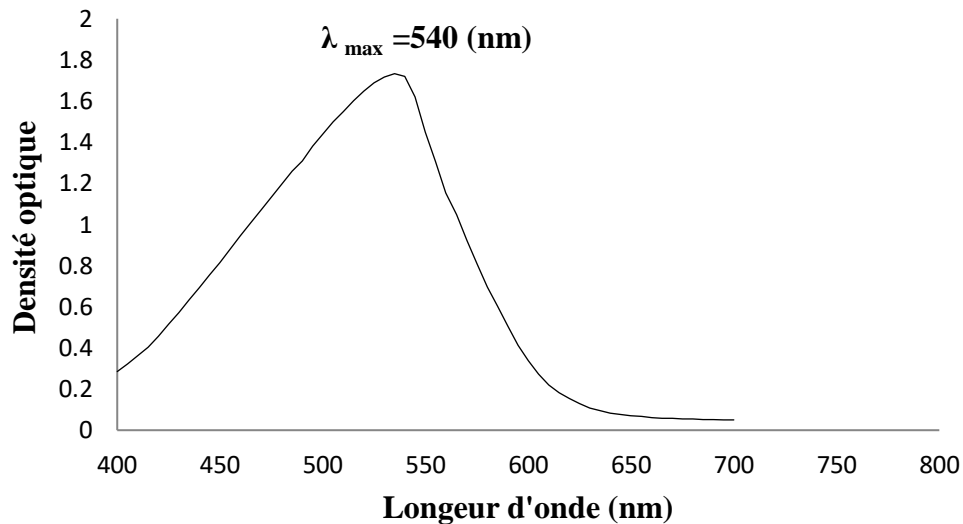
| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg/L) | Concentration de l'adsorbant (g/L) | pH de la solution | Température (°C) |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------|
| 1                      | 400                                | 1                                  | 4,83              | 25               |
| 3                      |                                    |                                    |                   |                  |
| 5                      |                                    |                                    |                   |                  |
| 10                     |                                    |                                    |                   |                  |
| 20                     |                                    |                                    |                   | 40               |
| 30                     |                                    |                                    |                   | 55               |
| 40                     |                                    |                                    |                   |                  |
| 60                     |                                    |                                    |                   |                  |
| 120                    |                                    |                                    |                   |                  |
| 240                    |                                    |                                    |                   |                  |

**3 / isotherme**

| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg/L) | Concentration de l'adsorbant (g/L) | pH de la solution | Température (°C) |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|------------------|
| 20                     | 100                                | 1                                  | 4,83              | 25               |
|                        | 200                                |                                    |                   |                  |
|                        | 300                                |                                    |                   |                  |
|                        | 400                                |                                    |                   |                  |
|                        | 500                                |                                    |                   | 40               |
|                        | 600                                |                                    |                   | 55               |
|                        | 800                                |                                    |                   |                  |
|                        | 1000                               |                                    |                   |                  |
|                        | 1200                               |                                    |                   |                  |

## II.4.2. BALAYAGE

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de Rouge neutre, un balayage entre 400 et 800 nm est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre OPTIZEN, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ). Le spectre de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure (II.4).

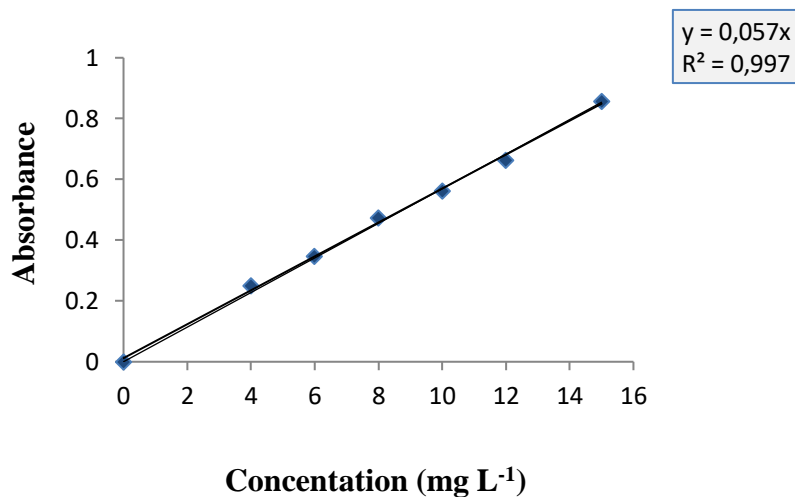


**Figure II.4 :** Evolution du spectre d'absorption de Rouge neutre en fonction de la longueur d'onde à pH = 4,83

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 540 nm. Cette  $\lambda_{\max}$  sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

## II.4.3. COURBE D'ETALONNAGE

Nous avons préparé une solution mère de concentration de RN donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Dans tous les cas de figure, l'absorbance (ABS) a été maintenue dans le domaine  $0,2 < \text{ABS} < 0,8$ . Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN. La figure (II.5) met en évidence la courbe d'étalonnage.

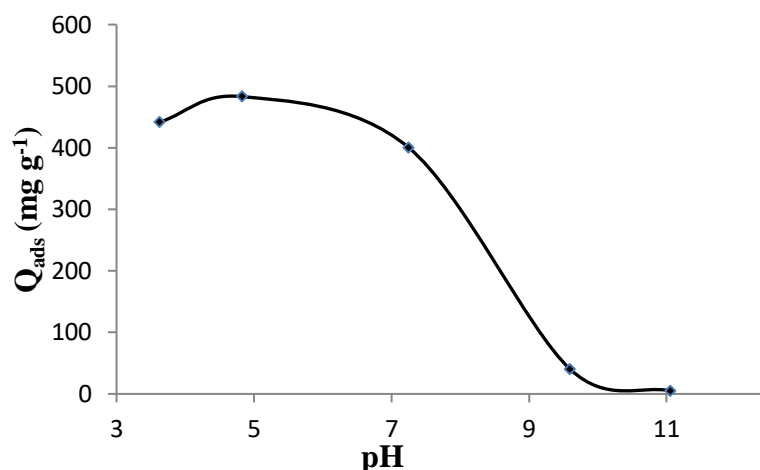


**Figure II.5:** Courbe d'étalonnage de Rouge neutre établie à 540 nm.

## II.5. EFFET DU pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH: 3,63 ; 4,83 ; 7,25 ; 9,6 et 11,06. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.02 g de l'argile brute à 20 ml de la solution du rouge neutre de concentration 400 mg L<sup>-1</sup> dans des béchers de 250 mL, à la température constante 25°C. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré ou gouttes de la soude (NaOH) concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Le résultat obtenu lors de ces essais, sont présentés sur la figure (II.6) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.



**Figure II.6 :** Influence de pH sur l'adsorption du Rouge Neutre par argile brute

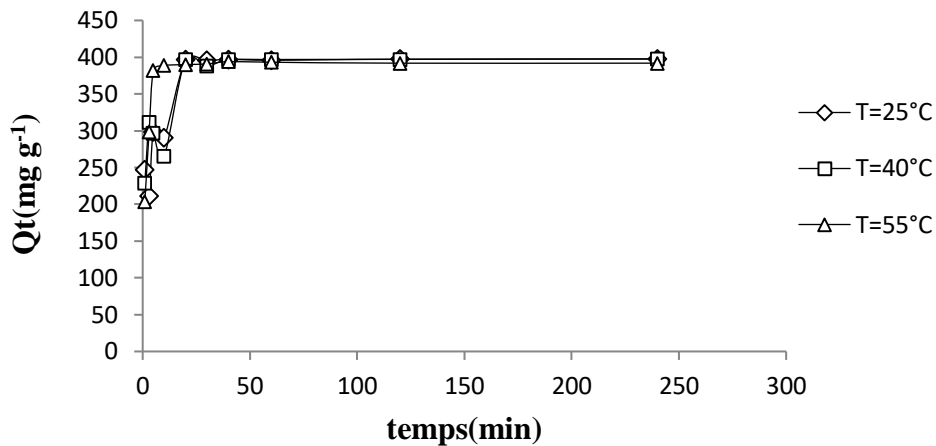
Les résultats montrent que la quantité adsorbée augmente dans la gamme de pH = 3,63 jusqu'à pH = 4,83 où elle atteint une valeur optimale, elle croit de 441,76 à 482,96 mg g<sup>-1</sup>. Puis elle diminue dans la gamme de pH = 7 à pH = 11.

L'adsorption de Rouge neutre est favorisée dans un milieu acide. Cela peut être l'expliqué par la présence des sites chargés positivement sur l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions basiques de ce colorant. Nous avons ajusté le pH des solutions à 4,83 Figures (II.6).

## II.6. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Elle est exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur la figure (II.7)



**Figure II.7 :** Cinétique d'élimination de Rouge neutre par l'argile brute à pH = 4,83

L'adsorption de Rouge neutre (RN) est très rapide au cours des premières minutes, La courbe tende par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 20 minutes de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant [2].

On remarque aussi que la capacité d'adsorption du matériau brute est resté constante lorsque la température augmente. Alors la température, n'influe pas sur le temps d'équilibre.

Trois modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption : le premier ordre, le second ordre et la diffusion intra particulaire.

### II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre

Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [3].

La loi de vitesse s'écrit:

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.4)$$

Avec:

$Q_e$ : Quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$Q_t$ : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),

$K_1$ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),

$t$ : Le temps de contact (min),

Après intégration de l'équation (II.4) entre  $t = 0$  et  $t$ , d'une part, et  $Q_t = 0$ , l'équation devient :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.5})$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps donne la droite avec la pente égale  $- K_1/2,303$  à et l'ordonnée à l'origine égale à  $\log (Q_e)$ .

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.3).

**Tableau II.3** : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Rouge Neutre par l'argile brute

| Température<br>(°C) | Modèle de pseudo-premier ordre          |   |                             |       |
|---------------------|---|---|-----------------------------|-------|
|                     | $Q_{\text{exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $Q_{\text{cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| 25                  | 396,385                                 | 103,0386                                | 0,105                       | 0,666 |
| 40                  | 397,087                                 | 158,124                                 | 0,198                       | 0,359 |
| 55                  | 390,000                                 | 66,374                                  | 0,163                       | 0,748 |

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car les valeurs qui figurent dans le tableau (II.3) confirment le non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{\text{exp}}$ , et calculées,  $Q_{\text{cal}}$ . En plus, le coefficient de détermination  $R^2$  est insignifiant pour les trois températures 25, 40, et 55°C.

## II.6.2. Modèles du pseudo deuxième ordre

Ce modèle exprimé par Ho et McKay par l'équation suivante [4]:

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$



L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / K_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (\text{II.7})$$

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.8})$$

Avec:

$t$ : Respectivement à l'équilibre et au temps  $t$ .

$K_2$ : Constante des vitesses du second ordre [mg/(g.min)].

La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  figure (II.9),  $1/Q_e$  et  $1/K_2 \cdot Q_e^2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, Les paramètres sont présentés dans le tableau (II.4).

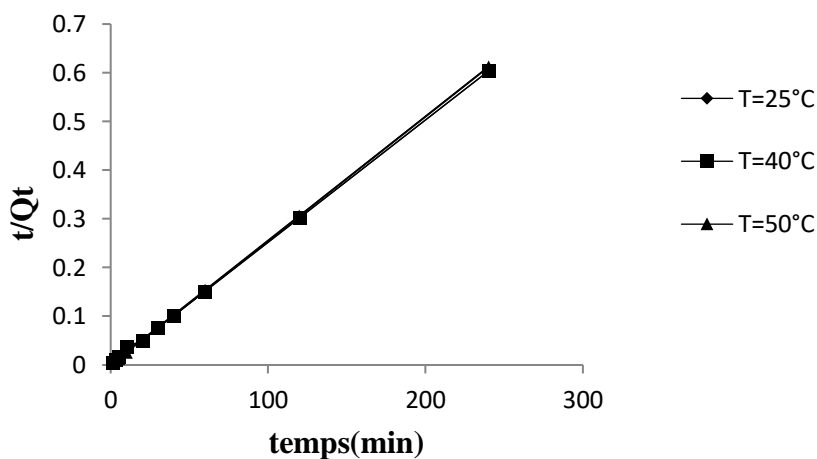


Figure II.9 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du RN sur l'argile brute

**Tableau II.4 :** Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Rouge Neutre par l'argile brute

| Température<br>(°C) | Modèle de pseudo-second ordre             |   |  |   |                |
|---------------------|---|---|--|---|----------------|
|                     | Q <sub>exp</sub><br>(mg g <sup>-1</sup> ) | Q <sub>cal</sub><br>(mg g <sup>-1</sup> ) | h<br>(mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | K <sub>2</sub><br>(g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 25                  | 396,386                                   | 397,280002                                | 6,736  | 0,0428  | 0,999          |
| 40                  | 397,087                                   | 397,097044                                | 6,760  | 0,0428  | 0,999          |
| 55                  | 390,000                                   | 391,870093                                | 13,443                                       | 0,0883  | 1              |

Les résultats montrent que l'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients R<sup>2</sup> étant supérieurs à 0,999. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. En considérant la vitesse initiale, h, l'argile adsorbe très rapidement. Cette vitesse est égale à 6,736 ; 6,760 et 13,443 mg g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, respectivement. Ceci signifie que les molécules de rouge neutre diffusent beaucoup plus rapidement à l'intérieur de l'argile, au début du processus.

### II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [5] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être

externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [6] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation suivante :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.9})$$

Où :

$K_{id}$  : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ) [7]

$l$  : L'ordonnée à l'origine, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse).

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau (II.5).

**Tableau II.5** : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption de Rouge Neutre par l'argile

| Adsorbant    | Température<br>(°C) | Diffusion intra-particulaire |                                     |            |       |
|--------------|---------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------|-------|
|              |                     | $Q_{\text{exp}}$ (mg/g)      | $K_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> ) | $l$ (mg/g) | $R^2$ |
| Argile brute | 25                  | 396,386                      | 11,56                               | 274,3896   | 0,510 |
|              | 40                  | 397,087                      | 33,40                               | 214,01     | 0,723 |
|              | 55                  | 390,00                       | 87,746                              | 319,77     | 0,847 |

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire ne s'applique pas du tout pour notre matériau, car les valeurs de  $R^2$  sont insignifiantes.

## II.7. ISOTHERME D'ADSORPTION

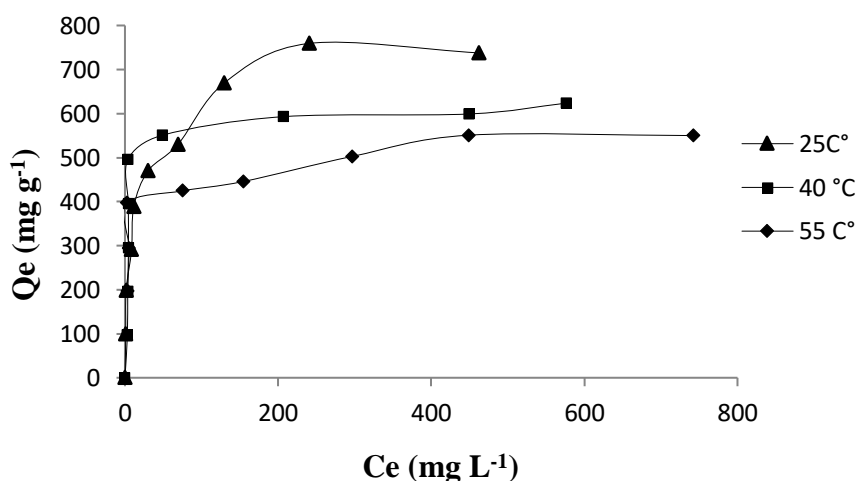
Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Les isothermes d'adsorption de Rouge neutre (RN) à 25, 40 et 55 °C, par notre matériau, sont représentées sur la figure (II.10), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg

$g^{-1}$ ), en fonction de la quantité de RN restante en solution, à l'équilibre,  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 20 minutes a été considéré.

Les isothermes d'adsorption sont évaluées par le tracé graphique de relation  $Q_e=f(C_e)$

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [8] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associée à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.



**Figure II.10:** Isotherme d'adsorption du Rouge Neutre sur l'argile brute

On remarque:

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation d'une monocouche.
- 3- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de  $769,23 mg g^{-1}$  à  $T = 25 ^\circ C$ .
- 4- Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; c'est à dire la température entrave la fixation de Rouge neutre, ainsi qu'une température élevée réduit considérablement l'efficacité de notre adsorbant.

## II.7.1. MODELISATION DES ISOTHERMES

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

De nombreux modèles mathématiques existent dans la littérature pour décrire les relations graphiques du phénomène de l'adsorption. On peut citer particulièrement [9] :

### II.7.1.a. Isotherme de Langmuir

L'équation (II.10) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de  $Q_e$  et  $C_e$  déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de  $K_L$  et  $Q_m$ , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouches sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre desites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$Q_e$  : Quantité adsorbée par le matériau à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$Q_m$ : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$ : Concentration du soluté en solution à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

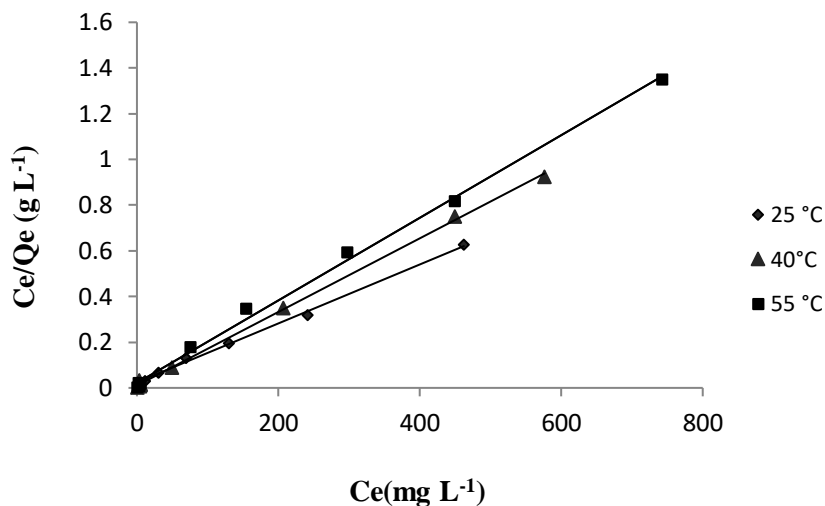
$K_L$ : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

La linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m * K_L) + C_e / Q_m \quad (\text{II.11})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e / Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(Q_m * K_L)$ . Ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation:  $Q_m$  et  $K_L$  [10].

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.6).



**Figure II.11:** Isothermes de Rouge neutre selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination  $R^2$ , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Err, est déterminée par la relation suivante:

$$\mathbf{Erm\ (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad \mathbf{(II.12)}$$

Avec :

$Q_{\text{exp}}$  : Quantité adsorbée expérimentale,

$Q_{\text{cal}}$  : Quantité adsorbée calculée,

$N_{\text{exp}}$  : Nombre de données expérimentales.

**Tableau II.6:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

| Adsorbant    | T (°C) | Q <sub>m</sub> (mg/g) | K <sub>L</sub> (L/mg) | R <sup>2</sup> | E <sub>rm</sub> (%) |
|--------------|--------|-----------------------|-----------------------|----------------|---------------------|
| Argile brute | 25     | 769,23                | 0,0866                | 0,996          | 17,45               |
|              | 40     | 625,00                | 0,158                 | 0,999          | 26,16               |
|              | 55     | 555,55                | 0,0849                | 0,997          | 22,62               |

On remarque que les valeurs des coefficients de corrélation de modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant de Rouge Neutre sur l'argile brute dans le domaine des concentrations étudié,  $R^2 \geq 0,996$ , donc l'adsorption est linéaire, quoique l'erreur soit quelque peu élevée. Un bon accord entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation de Rouge neutre par un matériau de l'argile.

### II.7.1.b. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

Q<sub>e</sub>: Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>).

C<sub>e</sub>: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg L<sup>-1</sup>).

K<sub>F</sub> et  $1/n$  : Constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donnée vis-à-vis d'un soluté donné.

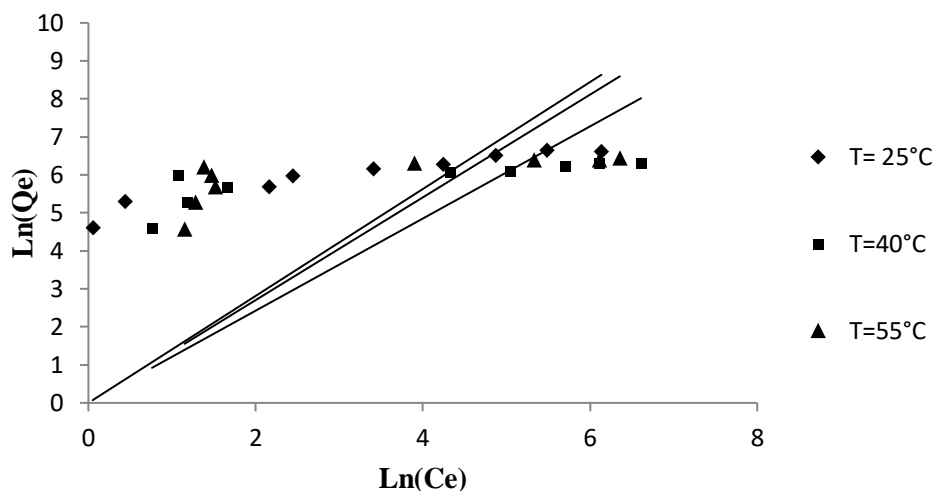
Les valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en

échelle logarithmique:

$$\ln(Q_e) = (1/n) \ln(C_e) + \ln K_f \quad (\text{II.14})$$

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, En traçant de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ . Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.7).



**Figure II.12 :** Isothermes de Rouge neutre selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich

**Tableau II.7 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

| Adsorbat     | T (°C) | $K_f$   | n     | $R^2$ | Erm(%) |
|--------------|--------|---------|-------|-------|--------|
| Argile brute | 25     | 146,364 | 3,314 | 0,910 | 15,23  |
|              | 40     | 105,975 | 3,259 | 0,834 | 35,93  |
|              | 55     | 134,129 | 4,266 | 0,826 | 43,24  |

D'après les résultats des courbes des Figures (II.11), (II.12) et le Tableau (II.6), (II.7): L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas  $R^2 < 0,90$ . Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans quelque cas, atteignant des valeurs aussi élevées que 15%.



Le coefficient  $n$  varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de solide.

## II.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption du rouge neutre par l'argile brute. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [11 ,12] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur ( $\Delta H^\circ$ ) est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Peuvent être lié au coefficient de distribution ( $K_d$ ) du corps dissous entre la phase solide et la phase liquide.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff suivante :

$$\ln K_d = (- \Delta H_{ads}/R.T) + (\Delta S_{ads}/R) \quad (\text{II.15})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (\text{II.16})$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution est définie par l'équation ci-dessous:

$$K_d = Q_e/C_e \quad (\text{II.17})$$

Où :

$K_d$ : Coefficient de distribution pour l'adsorption.

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

$T$  : Température absolue de l'isotherme (K).

$\Delta H^\circ$  : Variation enthalpie d'adsorption (Joule/mole).

$\Delta S^\circ$  : Variation entropie (Joule/mole .K)

$Q_e$  et  $C_e$  : Quantité maximale adsorbée et concentration à l'équilibre de RN.

Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) sont données par la relation suivante :

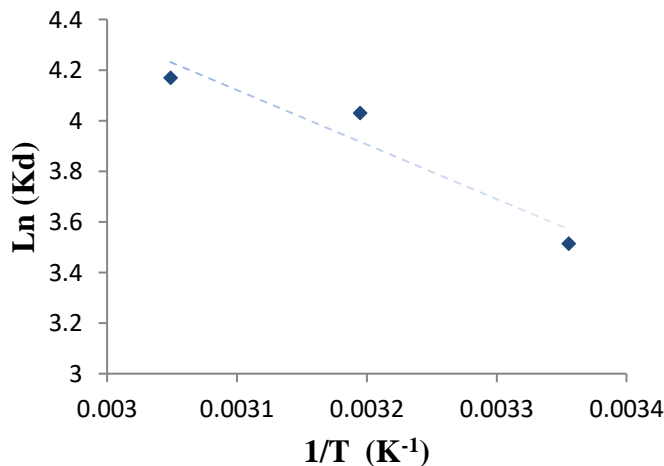
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.18})$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^\circ$  de l'équation (II.16) dans l'équation (II.18), nous obtenons l'équation (II.19):

$$\text{Ln } K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.19})$$

En traçant linéaire du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution  $\ln(K_d)$ , en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) en portant  $K_d = f(1/T)$ , nous obtenons une droite figure(II.10), qui nous permet d'appliquer l'équation (II.19) et déterminer l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), et l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

Le tracé  $\text{Ln } K_d$  en fonction de  $1/T$ , est représenté sur figure (II.13)



**Figure II.13:** Courbe de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du RN sur l'argile brute

A partir des tracés de la figure (II.13) nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau (II.8)

**Tableau II.8** :paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Rouge neutre sur l'argile.

| $\Delta H$<br>(KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S$<br>(J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | T<br>(K) | $\Delta G$<br>(KJ. mol <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------|--|----------|--|
| 17,908                                | 89,791   | 298      | -8,849                                 |
|                                       |  | 313      | -10,196                                |
|                                       |  | 328      | -11,543                                |

Selon les résultats du tableau précédent, on constate que la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption  $\Delta H^\circ > 0$  ce qui prouve que le processus est endothermique, Dans ce cas, le système a besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption.

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ( $\Delta G^\circ < 0$ ) confirme la nature spontanée du processus avec une possibilité de physisorption, et leur diminution lorsque la température augmente indique que l'adsorption de vient moins favorable. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [13]. La valeur positive de  $\Delta S$  ( $\Delta S > 0$ ) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

## II.9. CONCLUSION

Cette étude montre que notre argile peut éliminer des colorants cationiques des solutions aqueuses.

Les résultats expérimentaux montre que :

- La rétention de rouge neutre (RN) sur une argile brute, l'influence de certains paramètres a été vérifiée et discutée.
- Le taux d'adsorption dépend de pH
- L'équilibre est atteint au bout de 20 minutes de contact
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2
- L'isotherme d'adsorption de Rouge neutre sur l'argile brute suit parfaitement le modèle de Langmuir.
- L'augmentation de la température entrave la fixation de Rouge neutre.
- L'élimination de Rouge neutre est un processus endothermique.
- On suggère que l'adsorption des colorants cationique par l'argile est de nature physique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] BOUALI, K. « Adsorption de la margine par l'argile sodée et calcique effluents industriels ».Mémoire de magister. Université Djilali Liabes. Sidi bel Abbes. Algérie .2016 .
- [2] RasmaL, H.N. Kermane, Z. «étude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite ». Licence en chimie. Université Dr. Moulay tahar-saida. Algerie.2014.
- [3] BALITI, J. ASNAOUI, A. ABOUARNADASSE, S.L'élimination Du Bleu De Méthylène Par Une Argile Naturelle De Taza En Milieu Aqueux ; International Journa Of Innovative ResearchIn Advanced Engineering (Ijirae) Issn:Volume 1Issue 6(July2014). 2349-2163.
- [4] HADJ, A .Née BENSELKA, N. « Synthèses D'argiles Anioniques (Mg<sub>2</sub>FeCO<sub>3</sub>)Par Coprécipitation Et Dégradation Thermique De L'urée Et Applications A L'élimination De Colorants Anioniques Dans Les Effluents Textiles » .Thèse De Doctorat. Université Des Sciences Et De La Technologie USTO «Mohamed Boudiaf» Oran. Algérie. 2015.
- [5] Sarkar, M. Acharya, P.K. Bhattacharya, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, J. Colloid Interface Sci. (2003). (266). 28-32.
- [6] Weber, W.J. Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanitary Eng. 41 Div. Am. Soc. Civ. Eng. (1963). (89). 31–59.
- [7] HAMEED, B.H; EL-KHAIARY, M.I.Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, J.Hazard. Mater. (2009). (159).P.574-579.
- [8] Giles, C.H. Mac Ewan, T.H. Nakhwa, S.N. Smith, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. (1960). (60). 3973–3993.
- [9] KENOUCHE, S. « AdsorptionD'unPolluantOrganiqueSurCharbonActifMicroporeux ». Mémoire De Master. Université M. Khider De Biskra. Algérie. 2015.
- [10] OUBAGHA, N. « Décontamination Des Eaux Contenant Les Colorants Textiles EtLes Adjuvants Par Des Matériaux Naturels Et Synthétique ». Mémoire De Magister. Université Mouloud Mammeri TiziOuzou. Algérie. Novembre2011.
- [11] Rytwo, R.Ruiz-Hitzky, E. Therm, J. Anal. Calorim. (2003). (71) .751.
- [12] Santamaria, J.C. Klein, K.A. Y.H. Wang, E. Prencke, Can. Geotech. (2002). (39).233.
- [13] Jaycock, M.J. Parfitt, G.D. « Chemistry of Interfaces». Onichester, Ellis Horwood Ltd. 1981.

## COCLUSION GENERALE

Cette présente étude avait pour objectifs, l'utilisation d'un matériau naturel abondant dans notre Pays qui est l'argile pour l'adsorption d'un polluant organique (colorant cationique) présent dans les effluents industriels. Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'adsorption de ce colorant, de la nature des argiles adsorbantes, du pH, et d'autre part, nous avons pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des colorants cationiques sur les argiles.

L'étude de la rétention Rouge Neutre (RN) sur l'argile brute été entreprise.

L'influence des paramètres tels que : pH, temps, masse et température a été étudiée.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- L'adsorption est favorisée dans un milieu acide.
- La cinétique d'adsorption de RN par l'argile brute suit le modèle pseudo-second ordre.
- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale
- L'isotherme d'adsorption de colorant RN sur notre matériau suit de manière satisfaisante le modèle de Langmuir.
- Les valeurs  $\Delta G$  d'adsorption étant négative, par conséquent l'adsorption est spontanée et favorable.
- Les valeurs positives de  $\Delta H$  montrent que la réaction est endothermique.
- Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile algérienne est un matériau naturel efficace pour l'élimination d'une solution synthétique de ce polluant organique : le Rouge neutre, présent largement dans les effluents industriels.

oooooooooooooooooooooooooooo

