وزارة البحث العلمي والتعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعــة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كـلـيـة الـعــلــوم والـتـكـنـولـوجـيـا

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° d'ordre : M2……/GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Rétention du colorant Rouge Bémacid par une argile locale

Présenté par

1- SEGHIR BAKIR FATEH

2- TAIB ABED EL KADER

Soutenu le 07/07/ 2022 devant le jury composé de :

Président :	BENDENIA SOUHILA	Pr	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MOHAMED SGHIR ZAHIRA	M.A.A	Université de Mostaganem
Rapporteur :	FEDDAL IMENE	M.C.A	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Remerciement

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadrant, **Mme. FEDDAL IMENE**, Maitres de conférences A l'université Abdel Hamid Ibn Badis Mostaganem. Je la remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury **Mme. BENDANIA SOUHILA,** professeur à université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, d'avoir accepté de présider ce jury. **Mme. MOHAMED SGHIR ZAHIRA,** Maitres de conférences A**,** Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem Mustapha de m'avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.

Je remercie mes très chers parents, **Baghdad** et **Fatema**, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes frères **Smain** et **Kamel**, et ma sœur **Zahra**, pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie mon ami **Kader**, qui est toujours été là pour moi. Son soutien inconditionnel et ces encouragements ont été d'une grande aide.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Résumé

Le travail effectué porte sur l'élimination du colorant Bemacid Rouge par une argile sodique pontée provenant du gisement de Roussel de la ville de Maghnia. L'argile est caractérisée par FTIR afin de connaitre sa composition et nous avons aussi déterminé le pH afin de connaitre le caractère alcalin de note adsorbant.

Mots clés : Adsorption, Argile, Rouge Bémacid, FTIR, Maghnia.

Summary

The work carried out relates to the elimination of the dye Red Bemacid by a bridged sodium clay coming from the deposit of Roussel of the city of Maghnia. The clay is characterized by FTIR in order to know its composition and we also determined the pH in order to know the alkaline character of our adsorbent.

Key words: Adsorption, Clay, Red Bémacid, FTIR, Maghnia.

ملخص

يتضمن العمل إزالة صبغة بيماسيد الحمراء عن طريق سد صلصال الصوديوم من رواسب روسيل في مدينة مغنية. يتميز الطين بـ FTIR من أجل معرفة تركيبه كما حددنا الأس الهيدروجيني من أجل معرفة الطابع القلوي للملاحظة الممتزة.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، الطين، بيماسيد الحمراء، FTIR، مغنية.

Sommaire

Liste des figures ***1***
Introduction générale ***1***
Chapitre I : ADSORPTION ***3***
I.1 Introduction 3
I.2 Définition 3
I.3 Types d'adsorption 3
I.4 Spécificité de l'adsorption 4
I.4.1 Nature du solide 4
I.4.2 Nature du soluté 4
I.5 Classification des isothermes d'adsorption 5
I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption 6
I.6.1 Le modèle de Langmuir 6
I.6.2 Le modèle de Freundlich 7
I.7 Les applications de l'adsorption 8
I.8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 8
I.8.1 Température 8
I.8.2 PH 8
I.8.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat 8
I.8.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant 9
I.9 Conclusion 9
Chapitre II : LES COLORANTS ***10***
II.1 Introduction 10
II.2 Historique 10
II.3 Généralité 10
II.3.1 Groupes chromophores 11
II.3.2 Groupes auxochromes 11
II.4 Classification des colorants 11
II.4.1 Classification Chimique 11
II.4.2 Classification tinctoriale 12
A. Colorants azoïques : 12
B. Colorants acides ou anioniques : 12
II.5 Toxicité des colorants 13
Chapitre III : LES ARGILES ***14***
III.1 Introduction 14
III.2 Généralité 14
III.3 Structure des argiles 14

III.3.1 Feuillet 15
A. Couche tétraédrique 15
B. Couche Octaédrique 15
III.4 Classification des argiles 15
III.4.1 Famille du type 1/1 à 7 Å 15
III.4.2 Famille du type 2/1 à 10 Å 16
III.4.3 Famille du type 2/1/1 à 14 Å : 16
III.5 Propriétés physico-chimiques des bentonites 17
A. Composition chimique 17
B. Hydratation et gonflement 17
C. Dispersion 17
D. Surface spécifique 17
E. Capacité d'échange cationique 18
III.6 Utilisation des argiles 18
III.7 Montmorillonite 18
III.7.1 Définition 18
III.7.2 Données 19
III.7.3 Microstructure 19
Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES 21
IV.1.1 Produits utilisés 21
IV.1.2 L'appareillage 21
A. La balance 21
B. L'agitateur 21
C. Le pH-mètre 21
D. Matériels utilisés 22
IV.2 Caractérisation de l'adsorbant et l'adsorbât 23
IV.2.1 Caractérisation de l'argile sodée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 23
IV.3 Caractérisation physico-chimique 25
IV.3.1 Mesure du pH 25
Chapitre V : RESULTATS ET DISCUTION 26
V.1 Introduction 26
V.2 Spectroscopie UV-visible 26
V.3 Préparation de l'adsorbat et l'adsorbant 27
V.3.1 Préparation de l'adsorbât 27
V.3.2 Adsorbant 28
V.4 Étude expérimentale de l'adsorption du colorant RB 28
V.4.1 La courbe de balayage 29

V.4.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage 29
A. La loi de Beer Lambert : 29
B. La courbe d'étalonnage 30
V.4.3 Étude cinétique 31
A. Effet du temps de contact 31
B. Modélisation des Cinétiques d'adsorption 32
V.5 Conclusion 34
Conclusion Générale 35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 36

Liste des figures

Figure I.1: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [7]. 6
Figure III.1: représentation des minéraux à 7 Å 15
Figure III.2 : représentation des minéraux à 10 Å 16
Figure III.3 : représentation des minéraux à 14 Å 16
Figure III.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite 19
Figure IV.1 : pH – mètre 21
Figure IV.2 : Spectrophotomètre Infra Rouge à transformer de Fourrier 22
Figure IV.3 : Spectre FTIR Argile sodée 23
Figure V.1 : Structure chimique du Bemacid Figure V.2 : La solution du colorant Rouge colorant rouge bémacid [10]. 27
Figure V.3 : balayage de Rouge Bemacid 29
Figure V.4 : courbe d'étalonnage de RB 30
Figure V.5 : Représentation graphique du Rendement en fonction du temps 31
Figure V.6 : Représentation graphique de modèle de lagergren d'ordre 1 32
Figure V.7 : Représentation graphique de modèle de lagergren d'ordre 2 33

Liste des tableaux

Tableau I.1: comparaison des propriétés physicochimiques de l'adsorption [4] 5
Tableau IV.1 : Les valeurs de pH des matériaux utilisés 25
Tableau V.1 : Les constantes cinétiques d'adsorption du RB sur argile sodée 34

Introduction générale

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].

Les colorants sont des polluants très répandus, une fois dissous dans l'eau, ils sont difficiles à être éliminer. La majorité des colorants utilisés sont des produits de synthèse, de structure moléculaire souvent complexe, stables et difficiles à dégrader [2].

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 [3].

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs…), l'alumine activée, certaines résines macromoléculaires mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts [4].

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) [5].

L'objectif de notre travail l'élimination du colorant bémacid Rouge choisi comme une molécule organique polluante par une argile sodique algérienne.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale :

La première partie est subdivisée en trois chapitres :

❖ Le premier chapitre présentera un aperçu sur la méthode d'élimination utilisée dans ce travail, l'Adsorption.

❖ Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants.

❖ Le troisième chapitre sur les matériaux argileux, classification, propriétés de surface.

La deuxième partie c'est une partie expérimentale portera une étude de l'adsorption du colorant sur l'argile sodique -étude cinétique détaillée-.

Enfin, une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats de notre étude .

Chapitre I : ADSORPTION

I.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité. Les chimistes travaillant sur des réactifs de très haute pureté savent bien la difficulté qu'il y a à éliminer les impuretés adsorbées sur la surface interne de leur montage.

I.2 Définition

La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide). Une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dits microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de 300 m2.g-1 à 3000 m2.g-1. Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. Par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible.

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

I.3 Types d’adsorption

On distingue la physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et la chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimiques. L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200 kJ.mol-1 contre 30 kJ.mol-1. Elle peut donc conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités.

Les forces de physisorption sont de trois types :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogènent dues aux groupements hydroxyle ou amine.

- L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

- Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.

I.4 Spécificité de l'adsorption

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. Alors l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté ; le solvant peut avoir éventuellement une influence. On se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

I.4.1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, Nature des cationsliés, Saturation de la surface par des molécules organiques...).

I.4.2 Nature du soluté

Puisque les forces de Van der waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés. Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons. De même les composés saturés sont faiblement adsorbés. Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.1: comparaison des propriétés physicochimiques de l'adsorption [4]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Energies mise en jeu	Faible	Elevée
Couches formées	Formation en multicouche et monocouches	Formation en monocouche

I.5 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudie. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes **(Figure III.1) :**

- ✓ **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- ✓ **Les isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat ;
- ✓ **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté ;
- ✓ **Les isothermes de type C** : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant **[6].**

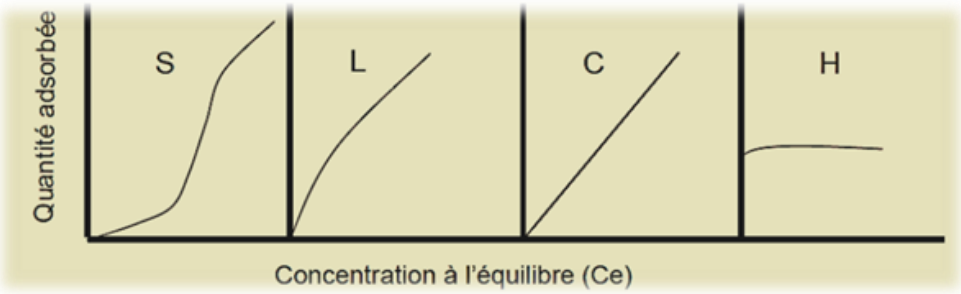

Figure I.1: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [7].

I.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [2]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

I.6.1 Le modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant [1];

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres
- espèces déjà adsorbées sur des sites voisins ;

$$q_e = \frac{q_t b C_e}{1 + k C_e} \quad \textbf{(I.1)}$$

Avec :

q_e: la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées),

K : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3) en **$1/q_e$** en fonction de **$1/C_e$** permettent de déterminer **q_m** et K

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_t} + \frac{1}{Kq_t}\frac{1}{C_e} \qquad \textbf{(I.2)}$$

I.6.2 Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = KC_e^n \qquad \textbf{(I.3)}$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (l/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de **1/n** et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de 1/n, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- 1/n = 1 l'isotherme linéaire de type C;
- 1/n>1 l'isotherme concave de type S;
- 1/n<1 l'isotherme convexe de type L;
- 1/n<<1 l'isotherme de type H.

Plus 1/n est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant **[1,2].**

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.3) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n.

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \qquad \textbf{(I.4)}$$

I.7 Les applications de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

-Séparation gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'aire et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.

- Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre

- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textiles …etc).

I.8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

I.8.1 Température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

I.8.2 PH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation...), donc il est judicieux de connaitre l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

I.8.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- De sa concentration.

I.8.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- ✓ ***La surface spécifique***

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

- ✓ ***La structure de l'adsorbant***

L'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

- ✓ ***La polarité***

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

I.9 Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

Chapitre II : LES COLORANTS

II.1 Introduction

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur.

Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments (en tant qu'additifs alimentaires), les matières plastiques.

II.2 Historique

De quoi étaient composées les peintures des hommes préhistoriques ? Les premiers Hommes utilisaient des couleurs issues des matériaux minéraux. Dès la Préhistoire, les Hommes ont commencé à utiliser les couleurs pour représenter le monde dans lequel ils vivaient.

Ainsi, parmi les premiers exemples d'utilisation des couleurs, la grotte de Lascaux peut être citée. Les peintures murales découvertes dans cette cavité sont en effet datées du Paléolithique, soit 15000 ans avant Jésus Christ.

A l'origine, les couleurs étaient d'origine minérale. Les premiers Hommes utilisaient la craie, le charbon, l'ocre ou bien encore le soufre. Ces matières colorées n'étant pas solubles dans l'eau, on parle de pigments.

II.3 Généralité

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes **[2]**.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [**3**]. La figure suivante représente quelques exemples de la structure des colorants.

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent

surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène [**4**].

II.3.1 Groupes chromophores

Les groupements chromophores permettent une importante absorption de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Ils disposent d'orbitales vides ou incomplètes à des niveaux d'énergie peu éloignés de ceux d'orbitales remplies de sorte qu'ils absorbent la lumière visible d'énergie correspondante aux transitions possibles entre ces niveaux.

Pour les colorants organiques, les chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone **[1].**

II.3.2 Groupes auxochromes

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes, dans le domaine du visible, est dû, à la présence de groupement auxochromes couplés aux chromophores. Ce sont des groupes salifiables qui développent et intensifient la couleur du composé envisagée. Ils renforcent les effets de groupements chromophores dans le sens de la coloration, on parle d'un approfondissement de la nuance (effets bathochromes) et dans le sens inverse, on parle d'un éclaircissement de la nuance (effets hypsochromes). Ce sont en générale des groupements donneurs d'électrons qui interférent avec un système conjugué **[2].**

II.4 Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuir, matière plastique, etc…) **[1].**

II.4.1 Classification Chimique

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus Précisément de la nature de son groupement chromophore **[3] :**

- ✓ ***<u>Colorants anthraquinoniques :</u>***

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines

✓ ***Colorants indigoïdes :***

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise **[1].**

✓ ***Colorants xanthène :***

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie **[2].**

II.4.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente [4]. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes

A. ***Colorants azoïques :***

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) **[13].** Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques ou liés par un groupe chromophore azo.

B. ***Colorants acides ou anioniques :***

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

II.5 Toxicité des colorants

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans le milieu récepteur, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. En plus, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques **[2,3].** Le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions enviromentales aérobies **[4,3].**

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- ✓ Les colorants azoïques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal **[5].**
- ✓ La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pourdes Concentrations minimales de 1mg.L-1 et 20mg.L-1 respectivement**, [6].**

Le contact des colorants indigoïdes peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive**.**

- ✓ Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de 1mg/L**, [6].**

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

Chapitre III : LES ARGILES

III.1 Introduction

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante ". Du XIIe au XVIe siècle, argile se Disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile". [P. Chavanne, 2011, page 11].

Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches Sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leurs composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes.

III.2 Généralité

L'argile est l'un des matériaux les plus anciens utilisé par l'être humain. Récoltée à même la terre dans des carrières, on ne trouve pas une mais des argiles. De part une structure spécifique, ainsi que des propriétés multiples, les argiles répondent à de nombreuses indications. L'argile est déformable, transformable, adhérente, coulante, glissante, fixante et a ainsi de nombreuses capacités parmi lesquelles le transport, la capture, la libération de substances liquides, gazeuses, mais également solides, vivantes, et mortes. Sa richesse minérale et en oligo-éléments en fait un outil dans la santé, le bien-être, la beauté, l'entretien du corps, de la maison, des constructions, dans l'industrie. Ces éléments ne dépassant pas le micron, on peut leur attribuer, en santé, le bénéfice d'une forme d'oligo-métallo-thérapie conférant certaines de leurs propriétés à l'argile. Ce chapitre retrace l'histoire de l'argile, décrit sa formation, sa structure et en ressort ses propriétés. Il recueille les différentes formes d'argiles, leurs indications, utilisations possibles, les dernières innovations santé en cours de recherche. Une étude est réalisée pour mettre en évidence les usages actuels de l'argile par ses consommateurs, sa place à l'officine et dans le conseil au comptoir.

III.3 Structure des argiles

Le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles constituent le réseau cristallin fondamental des argiles. Ces argiles sont des minéraux phylliteux signifiant minéraux feuilletés.

III.3.1 Feuillet

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillet de structure bien définie, séparés par des intervalles désignés sous le nom d'espace inter foliaire. Chaque feuillet se présente comme une superposition de plans ioniques organisés suivant deux types précis de couches ; le type Tétraédrique (Te) et le type Octaédrique (Oc).

A. *Couche tétraédrique*

C'est la couche de silice, elle est formée par l'accolement de plusieurs tétraèdres. Dans chaque tétraèdre le silicium occupe le centre et les oxygènes ces sommets

B. *Couche Octaédrique*

La couche octaédrique nommée couche d'alumine est faite d'accolement de plusieurs octaèdres où dans chaque octaèdre un aluminium ou un magnésium occupe son centre et les oxygènes et les hydroxyles ses sommets (Figure II-2) L'association d'un feuillet et d'un espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux (Figure I-2). Cette dernière est l'une des caractéristiques essentielles pour classer les types d'argiles.

III.4 Classification des argiles

La structure des feuillets permet de classer les familles ou séries d'argiles.

III.4.1 Famille du type 1/1 à 7 Å

La kaolinite est le matériau le plus abondant de cette famille. Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique du type 1/1 et dont la dimension est de 7 Å (Figure III-1). Les feuillets sont non chargés et il n'y a pas de cations interfolaire. Ces argiles sont non gonflantes et ont une très faible capacité d'échange cationique (de l'ordre de 5 meq/100 g), provenant d'échange cationique sur les bords (faces latérales) des feuillets.

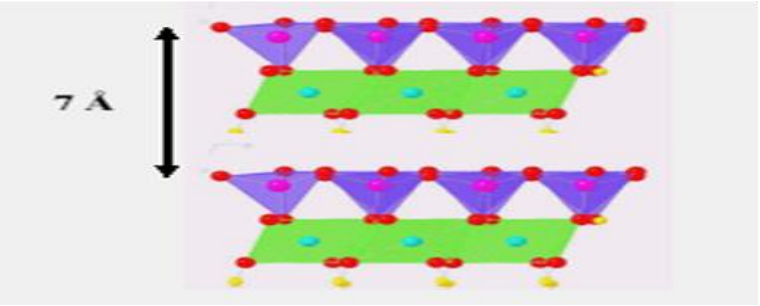

Figure III.1: représentation des minéraux à 7 Å

III.4.2 Famille du type 2/1 à 10 Å

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet qui comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, du type 2/1, et l'épaisseur réticulaire est de 10 Å, la Montmorillonite étant la plus abondante de cette famille **(Figure III-2).**

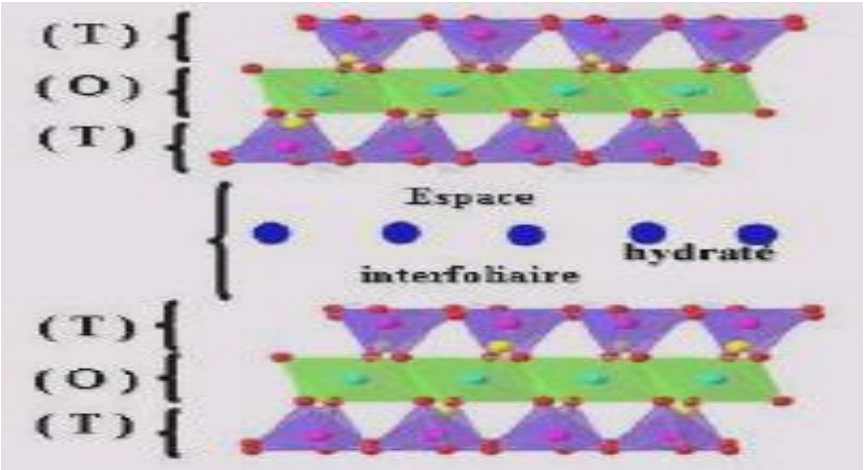

Figure III.2 : représentation des minéraux à 10 Å

III.4.3 Famille du type 2/1/1 à 14 Å :

Le feuillet de cette famille dont la dimension est de 14 Å est constitué de quatre (04) couches, elles sont disposées en trois couches (T.O.T) et la quatrième couche octaédrique (O) est insérée dans l'espace inter foliaire (figure III-3).

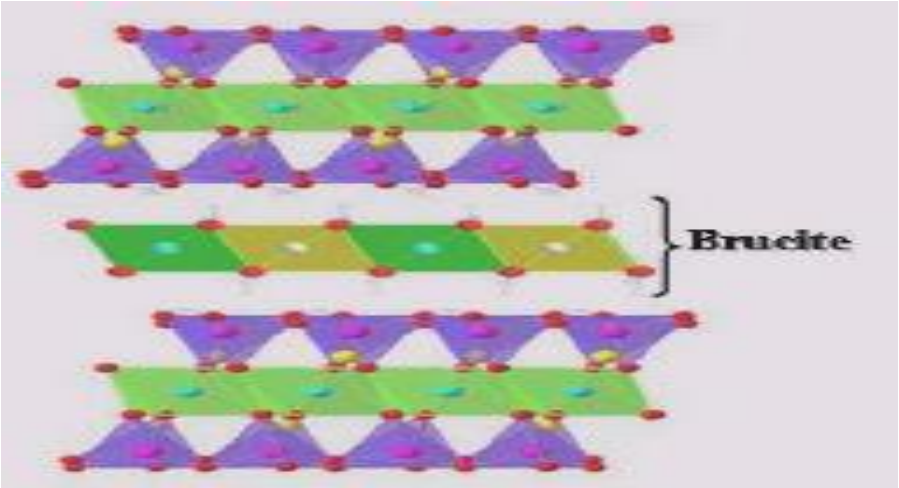

Figure III.3 : représentation des minéraux à 14 Å

III.5 Propriétés physico-chimiques des bentonites

A. ***Composition chimique***

Les argiles bentonitiques possèdent des compositions chimiques légèrement différentes d'un gisement à un autre. Le Tableau II-1 illustre ces compositions de quelques bentonites.

B. ***Hydratation et gonflement***

Les particules argileuses des bentonites sont hydro céramiques, elles adsorbent de l'eau pour se gonfler et donnent une suspension stable.

L'adsorption de l'eau par l'argile est étroitement liée au type du minéral, en effet, une argile possédant un déficit de charge positif assure une capacité d'échange cationique importante, ainsi l'eau pénètre entre les feuillets c'est à dire dans l'espace interfoliaire, c'est le phénomène d'hydratation.

L'eau d'hydratation peut être retenue dans l'espace interfoliaire sous forme libre liée à la surface de la couche tétraédrique et par solvatation des cations de compensation

C. ***Dispersion***

La dispersion des grains d'argiles signifie la formation d'une suspension argileuse plus ou moins stable. Le phénomène de la dispersion est lié à la propriété colloïdale, à l'existence des forces de répulsion entre les particules chargées négativement, à la taille fine des particules, au gonflement par l'eau et à la nature du cation échangeable.

D. ***Surface spécifique***

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m2 par gramme d'argile. La surface spécifique représente l'une des propriétés physico-chimiques les plus importantes d'une argile. La subdivision des particules argileuses en taille fine confère à l'argile un étendu de surface de contact, c'est la surface d'adsorption totale. Elle est définie comme étant l'ensemble des surfaces accessibles des particules.

On distingue :

- Les surfaces des plans extérieurs formant les bases des particules, ce sont les surfaces externes.

-Les surfaces cumulées de tous les plans des feuillets qui limitent les espaces interfoliaires appelées surfaces internes.

- Les surfaces qui marquent latéralement les limites des feuillets, ce sont les surfaces latérales.

E. *Capacité d'échange cationique*

La capacité d'échange cationique C.E.C représente le déficit de charge positive de l'argile. Il est obtenu lorsqu'un atome trivalent (l'aluminium de la couche octaédrique) est remplacé par un atome divalent (magnésium dans le cas de la montmorillonite). Cette CEC est mesurée par plusieurs méthodes, l'adsorption du bleu de méthylène, l'adsorption du cobalt, méthode conductimétrique après échange au baryum et, elle est exprimée par milliéquivalent-gramme pour 100 grammes d'argiles anhydre.

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est comprise entre 80 et 135 milléquivalent /100g d'argile sèche.

III.6 Utilisation des argiles

L'argile est utilisée également en fonderie comme matériaux constituant de sables synthétiques, comme bous de forages pétroliers, pour le collage d'huiles et de graisses animales et végétales, comme support de médicaments et de cosmétiques où elle remplace avantageusement la lanoline et la vaseline et favorise la pénétration des principes médicamenteux ou cosmétique à travers la peau. On l'ajoute également dans certains savons dans lesquels elle améliore l'émulsion et le pouvoir moussant. Elle est aussi utilisée largement dans l'industrie pour décolorer et filtrer les huiles pétrolières, pour fabriquer des litières pour animaux, chats, chinchillas, etc….

III.7 Montmorillonite

III.7.1 Définition

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule$(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n\, H_2O$, et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates [5].

III.7.2 Données

La montmorillonite est caractérisée par :

- Surface externe : 80 m² par gramme.
- Surface interne : 720 m² par gramme.
- Soit une surface totale d'échange de 800 m² par gramme (très réactive).
- 10 feuillets empilés forment une cristallite élémentaire.
- Type d'assemblage : en château de cartes.
- Espace interfoliaire (entre les feuillets) ouvert avec une grande distance (variable) entre les feuillets.
- Substitutions iso morphiques possibles [6].

III.7.3 Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents ''objets'' caractéristique de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur La Figure [3].

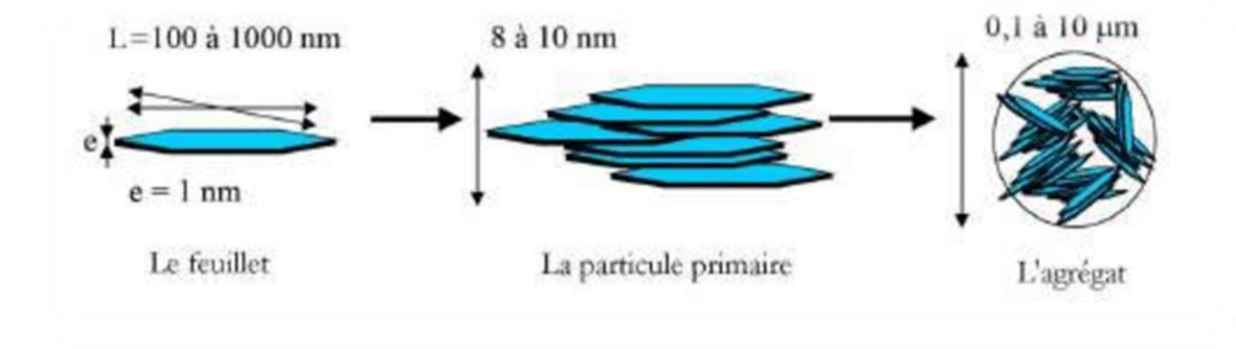

Figure III.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite

➢ **Particule primaire**

Plusieurs cristaux peuvent s'associer pour former une particule, l'empilement de feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entres les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est d'environ 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [6].

- **Agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats [7].

Plusieurs procédés sont utilisés pour le traitement des eaux rejetés par l'industrie textile, dans le chapitre suivant on présentera un aperçu sur l'un de ces procédés.

Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES

IV.1.1 Produits utilisés

Dans le déroulement de nos expériences on a utilisé : le rouge Bémacid dont sa formule brute est : $C_{24}H_{20}ClN_4NaO$.

IV.1.2 L'appareillage

A. *La balance*

La balance nous a permis de d'utiliser des quantités précises des matériaux et produits.

B. *L'agitateur*

L'agitateur nous permette de mixer les deux phases et assure l'homogénéisation du milieu.

C. *Le pH-mètre*

Figure IV.1 : pH – mètre

Le pH-mètre est étalonné avec des solutions standards de pH= 4 et pH= 7 et pH= 10. Son électrode comporte une membrane de verre mince qui est très fragile. Le pH-mètre nous a servi à contrôler et à ajuster le pH des solutions utilisées.

D. *Matériels utilisés*

- Portoir et tube à essai
- Un bécher
- Une éprouvette
- Pipette
- Une fiole
- Baro magnétique

IV.3. Méthodes de caractérisation de l'adsorbant-adsorbat

IV.3.1. L'infrarouge (Spectrophotomètre IR de type : Perkin Elmer)

Figure IV.2 : Spectrophotomètre Infra Rouge à transformer de Fourrier

Les principes de base de la spectroscopie IR sont très proches de ceux qui régissent la spectroscopie UV-visible. La différence provient des niveaux d'énergies sollicités par cette technique : il s'agit des énergies de vibration moléculaire **[7].**

Lors du changement de niveau vibrationnel, une onde électromagnétique ne peut être absorbée que si on a simultanément une variation du moment dipolaire électrique.

La spectrométrie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, quel que soit son état physique.

Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon, est reçu globalement par le détecteur et le signal enregistré s'exprime en fonction de la différence entre les deux ondes de l'interféromètre.

Le spectre infrarouge de l'échantillon est constitué par la variation de la transmittance en fonction de la fréquence du rayonnement incident et le domaine infrarouge moyen s'étend de 4000-400cm^{-1} (les longueurs d'onde varient donc entre 2,5 et 25 µm) **[8].**

Les spectres infrarouges à transformer de Fourier (IRTF) ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre IR de type : Perkin Elmer FTIR Spectromètre Fourier.

IV.2 Caractérisation de l'adsorbant et l'adsorbât

IV.2.1 Caractérisation de l'argile sodée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie IR des matériaux étudiés au laboratoire de matériaux et catalyse "Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran" sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres IR ont été enregistrés entre 4000 cm^{-1}500 cm^{-1}.

L'ensemble des bandes d'absorption relatives à la phase argileuse et la solution du colorant RB étudiée, est caractérisée par IRTF et le spectre correspondant est représenté dans la **Figure IV.3.**

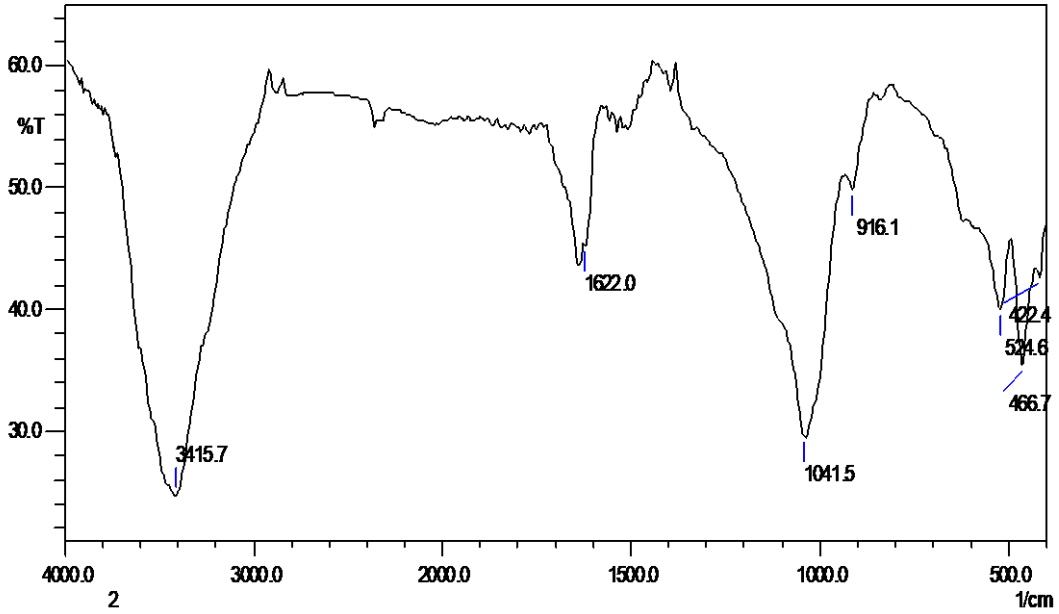

Figure IV.3 : Spectre FTIR Argile sodée

Liaison Si-O :

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- Une bande intense située entre 900 – 1200, centrée vers 1040 cm^{-1} , correspond aux vibrations de valence de la liaion Si-O [4,5].

- Les bandes situées à 525, 466 et 422 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe.

Liaison M-OH (avec M = Al, Fe, Mg) :

-Des bandes caractéristiques des vibrations de déformation Al-OH apparaissent entre 770 et 800 cm^{-1}.

-Le partage du groupemnet OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers environs 680, 794 cm^{-1}.

-Les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondus avec celle de Si-O) sont localisées respectivement à 515 et 490 cm^{-1}.

La lecture de ce spectre (la figure IV.3) d'après la table spectroscopie infrarouge montre :

- ✓ **La bande située à 3415 cm^{-1}**

Cette bande due à l'élongation de la liaison OH.

- ✓ **La bande située à 1622 cm^{-1}**

Cette bande attribuée aux élongations de la liaison C=O.

- ✓ **La bande située à 1041 cm^{-1}**

Elle correspond à une vibration d'élongation de liaison C-N.

- ✓ **La bande située à 916 cm^{-1}**

Cette bande due à une vibration de valence de liaison Si-O.

- ✓ **La bande située à 524 cm^{-1}**

Cette bande est attribuée à la vibration de la déformation de liaison Si-O-Al.

- ✓ **La bande située à 466 cm^{-1}**

Cette bande correspond à la vibration de la déformation de liaison Si-O-Mg.

- ✓ **La bande située à 422 cm^{-1}**

Cette bande due à la vibration de déformation de liaison Si-O-Fe.

IV.3 Caractérisation physico-chimique

IV.3.1 Mesure du pH

La mesure du pH de la suspension argileuse est très importante pour la détermination de la nature de la surface de notre échantillon.

Pour cela, 1g d'adsorbant est mis en solution aqueuse par addition de 100ml d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendent 24 heures, puis filtrée.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre à électrode en verre préalablement étalonné. La valeur du pH est notée après stabilisation.

Tableau IV.1 : Les valeurs de pH des matériaux utilisés

Matériau	PH
Argile sodée	6.55
Rouge Bémacid	7

Après mesure de pH on peut conclure que notre adsorbant est caractérisé par un milieu neutre.

Chapitre V : RESULTATS ET DISCUTION

V.1 Introduction

L'objectif de cette partie de notre travail est d'étudier les techniques expérimentales de notre polluant en solution aqueuse et d'examiner le pouvoir d'adsorption de l'argile calcique vis-à-vis du Rouge Bemacid.

V.2 Spectroscopie UV-visible

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185à 380nm environ, et le visible, de 380 à 800nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés.

Elle s'applique à des groupements d'atomes (molécules, ions, polymères) qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le domaine UV-visible.

L'absorption de la lumière UV-visible par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie.

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie E suffisant pour l'élever

à niveau d'énergie supérieur, l'état excité, (ce qui détermine la longueur d'onde λ, par la relation :

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de groupements d'atomes placés sur le trajet de la lumière : des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines condition opératoires. Ce sont les lois de LAMBERT et de BEER **[8]**.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisée est un appareil de type PERKIN ELMER-Lambda 45, piloté par un ordinateur. L'appareil nous donne directement les valeurs des absorbances en fonctions de la longueur d'onde par balayage entre 700 et 200 nm **[9].**

V.3 Préparation de l'adsorbat et l'adsorbant

V.3.1 Préparation de l'adsorbât

La solution étudier est le Rouge de Bemacide **Figure V.1**, utilisé dans l'industrie de synthèse destinée à la teinture des textiles de nature polyamide, ce colorant a été fourni par une industrie textile à l'ouest algérien.

Les colorant RB ont été classés en groupe E N ou F en fonction de leurs propriétés tinctoriales et leurs solidités. Le colorant utilisé, appartient au groupe E qui se distingue par :

- Un bon pouvoir migrant ;
- Une bonne compatibilité ;
- Equilibre rapidement les imperfections cinétiques de la matière (barré) est fixé rapidement en vapeur saturée ;

Solidité à la lumière très hautes, mais la solidité au mouillé est moyenne.

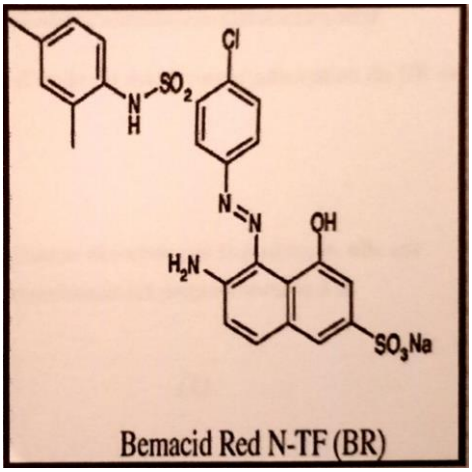

Figure V.1 : Structure chimique du colorant Rouge Bemacid

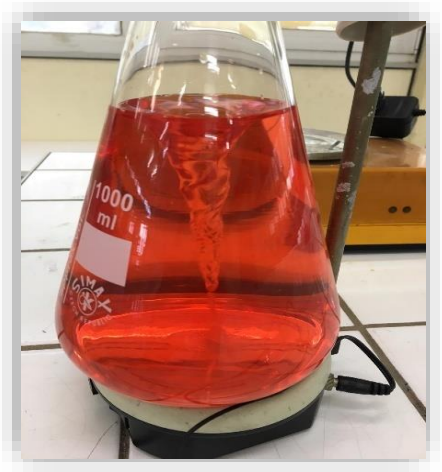

Figure V.2 : La solution du colorant rouge bémacid [10].

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on a introduit 0.05 g du Rouge Bemacid, puis on a complété, avec l'eau distillée. Après on a agité pendant une heure afin de le solubiliser totalement et finalement on complète avec de l'eau distillée.

V.3.2 Adsorbant

L'adsorbant utilisé est une montmorillonite provenant du gisement de Roussel (ville de Maghnia-Algérie). Pour améliorer sa capacité d'adsorption, l'argile a subit un traitement chimique (purification et sodification).

V.4 Étude expérimentale de l'adsorption du colorant RB

Deux paramètres expérimentaux sont déterminés et optimisés sont : le temps de contact, et la température du milieu. Cette étude consiste à mettre en batch, sous agitation pendant un temps de contact déterminé et régulier (0-120 mn), en fixant la masse l'adsorbant a $m_{AS=}$ 0.05, un volume déterminé d'adsorbat de 50 ml en solution de concentration connue à différents points températures différentes (25, 35, 45 ,55 65,85). En °C.

L'évolution de la quantité du colorant adsorbé sur le matériau (q_e) exprimée en (mg/g) en fonction du temps de contact.

La masse de l'adsorbant est déterminée par l'équation ***(V.1) :***

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_i - C_e)}{m} V \qquad \textbf{(V.1)}$$

C_i : concentration initiale (mg/l)**.**

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l)**.**

V : volume de la solution (l)**.**

m : la masse de l'adsorbant (g)**.**

Les valeurs du rapport ***$q_e(x/m)$*** en fonction du temps ***(t)*** en minutes représentent les cinétiques de matière transférée, où ***x*** représente la masse d'adsorbât et m la masse d'adsorbant.

En outre le pourcentage de la décoloration et l'adsorption est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\%\ \text{Pourcentage d'adsorption} = \frac{(C_i - C_{eq})100}{C_i} \qquad (\boldsymbol{V}.2)$$

V.4.1 La courbe de balayage

Le spectre d'adsorption en UV-visible du colorant Rouge Bemacide [RB] a été obtenu par un balayage spectral dans **la figure V.3,** entre 400 et 700 nm des solutions de concentrations 50 mg/l, 40 mg/l, 30 mg/l, 20 mg/l, 10 mg/l.

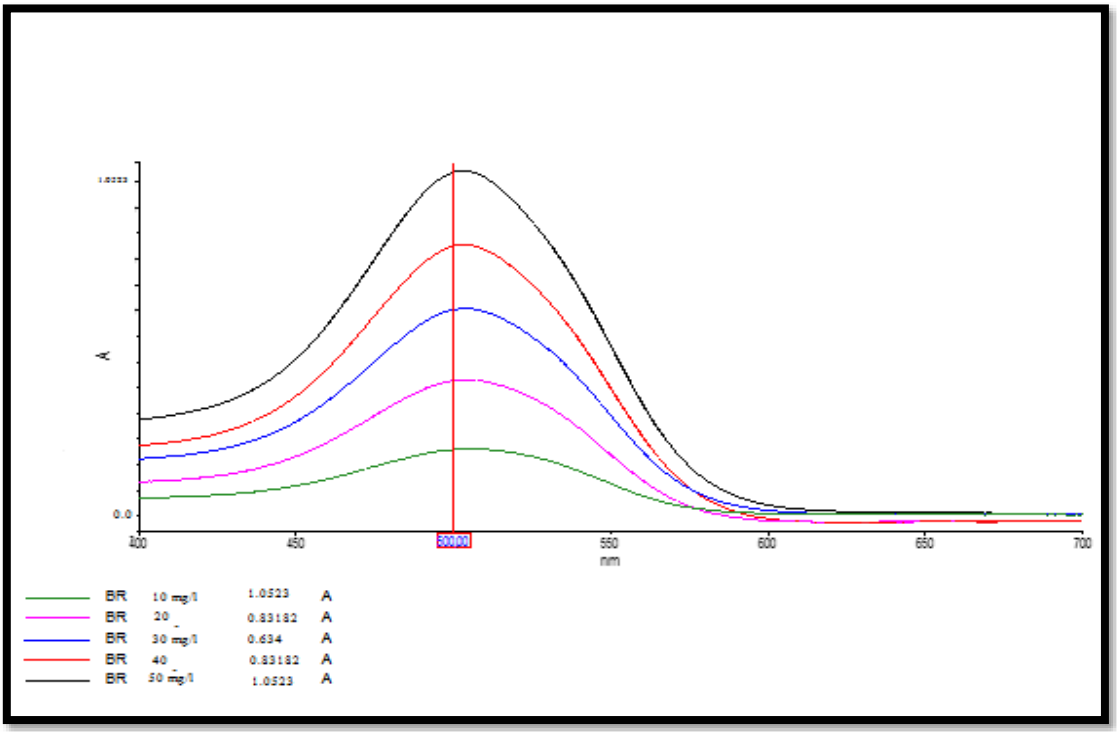

Figure V.3 : balayage de Rouge Bemacid

D'après le spectre de balayage, la longueur d'onde du maximum d'absorption du [RB] est de 505.50 nm.

V.4.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

A. ***La loi de Beer Lambert :***

Cette loi nous permet de quantifier la quantité d'énergie lumineuse absorbée par la molécule, elle est représentée par l'équation **(V.3),** qui confirme que l'absorbance est proportionnelle à la concentration du soluté **[11]**

$$A = \varepsilon . l . C = k . C \qquad (V.3)$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique D.O

ε : coefficient d'adsorption molaire (L/mol.cm) ou (L/mgcm)

l : largeur de cuve (cm)

C : concentration de la solution (mol /L) ou (mg/L)

k : constante pour une épaisseur de cuve donné, une longueur d'onde donnée et un soluté sonné (L/mol).

B. *La courbe d'étalonnage*

Pour calculer la concentration du RB résiduelle après adsorption, la courbe d'étalonnage est indispensable. Il faut établir une droite d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant.

Une solution mère du RB avec une concentration de 100 mg/L a été préparée. Cette dernière a été diluée à des concentrations de 10 à 50 mg/L.

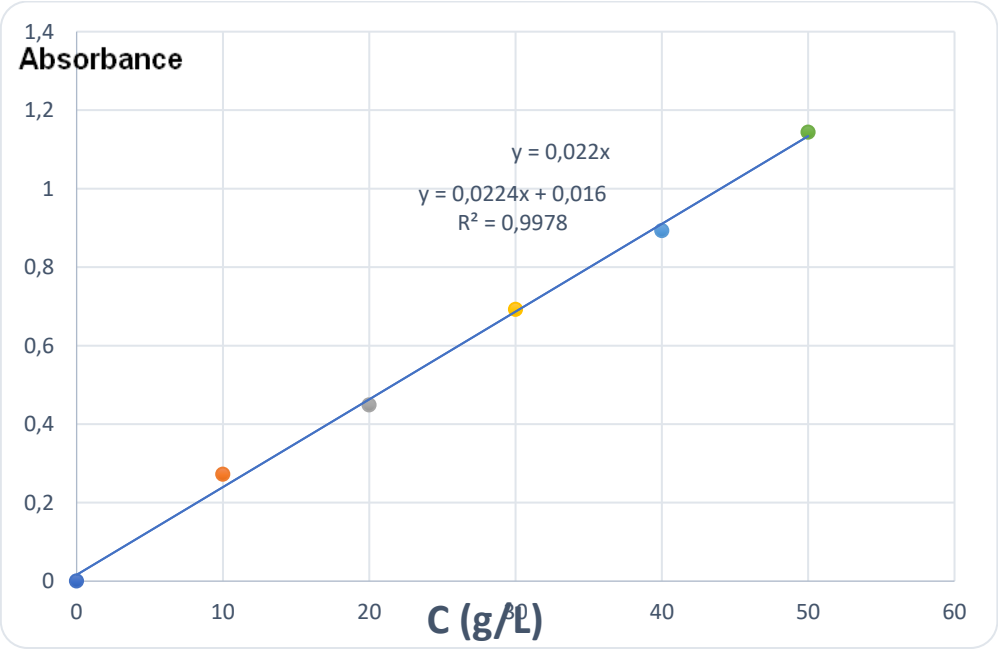

Figure V.4 : courbe d'étalonnage de RB

Le tracé A=f (C) donne une droite d'équation **A= 0.022C** avec un coefficient de régression R^2 = 0.997 représente une bonne linéarisation.

Cette équation sera exploitée par la suit afin de déterminer les concentrations résiduelles du colorant RB après adsorption.

V.4.3 Étude cinétique

A. *Effet du temps de contact*

Les cinétiques des réactions sont suivies pour une masse d'AS (m = 0.1 g) et une solution du colorant de volume (50 ml) et de concentration (50 mg/l). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure V.5** qui montre que la cinétique est rapide jusqu'à le temps choisi 120 min.

La capacité d'adsorption du colorant par ce matériau permet d'atteindre plus de 14 mg/g en quantité adsorbé au bout de temps 60 min de réaction.

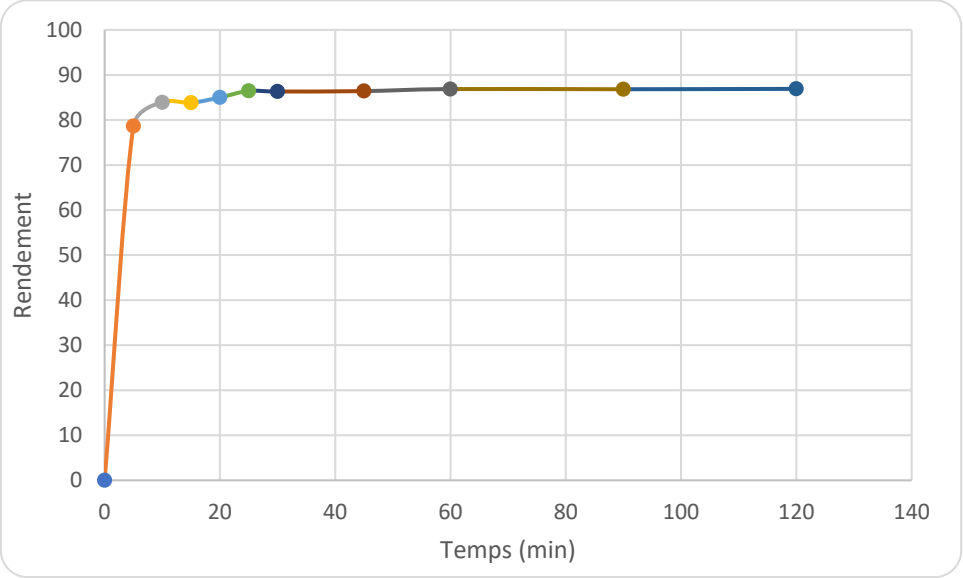

Figure V.5 : Représentation graphique du Rendement en fonction du temps

Les résultats obtenus (**figureV.5**) montrent que le rendement d'adsorption du BR varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 60 minutes pour l'argile sodée. Cette vitesse d'adsorption due au grand nombre des sites vacants disponibles sur la surface de l'argile au début de l'adsorption, après 60 minutes, le taux d'adsorption devient pratiquement stable et ça dépend du nombre des sites vacants sur la surface de l'argile (la saturation de ces sites avec les molécules de bémacid rouge).

B. *Modélisation des Cinétiques d'adsorption*

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés pour cette étude :

Modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagenrgen **[12] :**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \textit{(V4)}$$

Où :

k_1: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du RB sur l'AS en (min-1).

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

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

t: temps de contact en (min).

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

$$q_t = q_e\,(1 - e^{-k1t}) \qquad \textit{(V.5)}$$

La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k1_t$

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

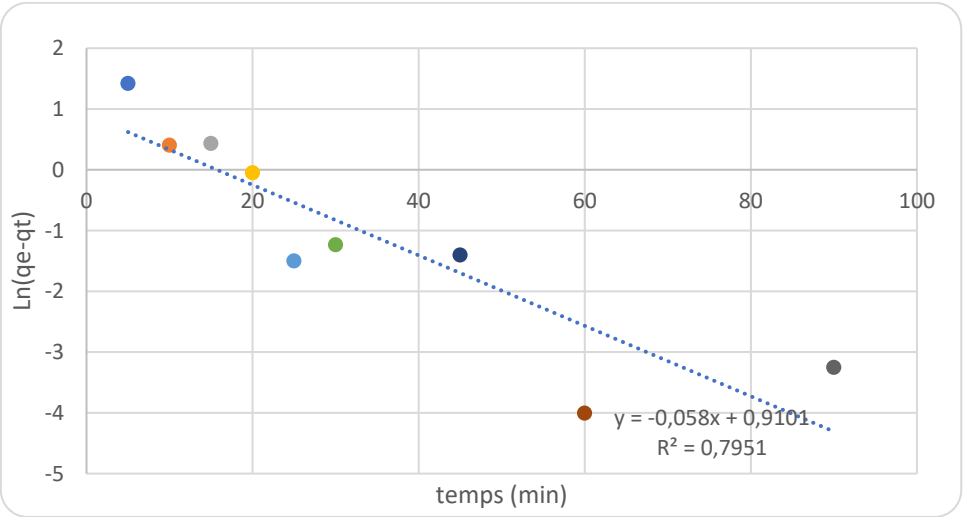

Figure V.6 : Représentation graphique de modèle de lagergren d'ordre 1

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante **[12]** :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \qquad \textit{(V.6)}$$

q_t : la quantité d'adsorption à l'instant **(t).**

q_e : la quantité d'adsorption à l'équilibre.

k_2: la constante de vitesse.

Après l'intégration et l'application des conditions aux limites **(t =0, qt=0)**et (**t=t, q= q_t)**

La forme intégrée de l'équation ***(V.6)*** devient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left(\frac{1}{q_e}\right) + k_2 t \qquad \textit{(V.7)}$$

La linéarisation de l'équation (***V.8)*** est :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2} q_e^2\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \qquad \textit{(V.9)}$$

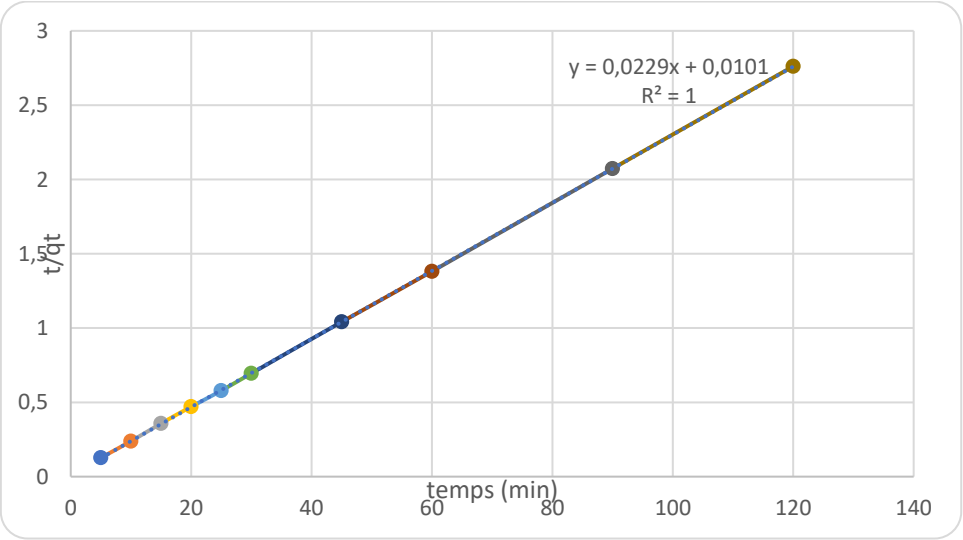

Figure V.7 : Représentation graphique de modèle de lagergren d'ordre 2

Tableau V.1 : Les constantes cinétiques d'adsorption du RB sur argile sodée

	1 er ordre			2 eme ordre		
	qe	K	R^2	qe	K	R^2
Argile sodée	4.481	0.051	0.833	200	0.011	1

Les résultats présentés sur le **Tableau V.1,** permettent de faire les remarques suivantes :

La linéarisation des équations cinétiques donne un coefficient de corrélation plus élevé dans le cas des cinétiques du deuxième ordre et le q_{exp} (180mg/g) proche de q_{cal} (200mg/g). Donc on peut conclure que l'adsorption du Bemacid Rouge suit le modèle de second ordre.

V.5 Conclusion

La rétention du RB sur AS et l'influence de certains paramètres a été étudiée et discutés. Cette présente étude montre que le matériau utilisé, peut éliminer ce colorant en solution aqueuse. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

-La capacité d'adsorption du colorant par ce matériau permet d'atteindre plus de 180 mg/g en quantité adsorbé au bout de temps 60 min de réaction

-L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est du deuxième ordre.

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'adsorption sur l'élimination des colorants. Elle concerne l'adsorption du colorant (Rouge Bémacid) sur une argile sodée suivie d'une optimisation de la capacité d'adsorption par la planification des expériences en utilisant les analyses spectroscopiques (Uv-vis) ce colorant rouge bémacid a été choisi à cause de leur forte utilisation dans l'industrie de textiles.

L'étude de la rétention du BR sur l'argile sodée a été entreprise. L'influence du a été étudiés.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de 180mg/g.
- Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du bémacid rouge, la meilleure description des données expérimentales est obtenue avec le modèle de pseudo second ordre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] BENDOU Samira ; Utilisations Des Argiles Traitées Pour La Décoloration Des Bains De Teinture ; Mémoire De Magistère ; Université m'Hamrd Bougara Boumerdes.

[2] BACHA Leila Et AICHIOU Lydia ; Etude Cinétique Et Thermodynamique De Procédé D'adsorption Du NET Sur L'argile Et Modélisation Pour Une Surface De Réponse ; Mémoire De Master ; Université A. MIRA – Bejaïa ; Juillet 2017.

[3] AMIROUCHE LEILA ; 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 ; 2011.

[4] ZAHAF Faiza ; Etude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées A L'adsorption Des Polluants ; Thèse De Doctorat ; Université Mustapha Stambouli De Mascara ; 2017.

[5]R. M. Barrer. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic Press. 1978.

[6] D. W. Breck. *Zeolite molecular sieves*. John Wiley and Sons. 1974.

[7] H. Jankowska. A. Swiatkowski. J. Choma. *Active carbon*. Ellis Horwood Limited. 1991.

[8] C. Misra. *Industrial alumina chemicals*. ACS Monograph 184. 1986.

[9] R.C. Bansal. J.-B. Donnet. F. Stoeckly. *Active carbon*. Marcel Dekker Inc. 1988.

[10] D.M. Ruthven. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and Sons. 1984.

[11] R. T. Yang. *Gas separation by adsorption processes*. Butterworths. 1987.

[12] M. Suzuki. *Adsorption engineering*. Elsevier. 1990.