



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

The Date

Ref :/U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم : / ج. م. ك. ع. ت. // 2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Thème

**ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR
ADSORPTION SUR UN SUPPORT ARGILEUX EN MILIEU
AQUEUX**

Présenté par

1-Melle MECHOUAR Imane

2-Melle TAHAR CHAOUICHE Asmae

Soutenu le 21/06/2023 devant le jury composé de:

Présidente :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BENATMANE Saadiya	MCA	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BOUSEMAT Hadjer	Doctorante	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ZIANE Samira	MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire: 2022-2023

Remerciement

Ce mémoire de Master a été réalisé au laboratoire de recherche Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M); Faculté des Sciences Exacte et Informatique (FSEI), Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

*Nous exprimons toute notre gratitude et notre profonde reconnaissance à notre encadrante Madame **ZIANE Samira** Maîtres de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem . Nous sommes particulièrement honorées par la présence de Melle **BESSAHA Fatiha** Maîtres de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire. Nos vifs remerciements s'adressent à Melle **BENATMANE Saadiya** Maîtres de conférences à l'université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir bien voulu faire partis du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nos remerciements vont également à Melle **BOUSEMAT Hadjer** doctorante au laboratoire de recherche SEA2M pour l'aide qu'ils nous a apporté durant notre période de stage au laboratoire*

Sans oublier de remercier l'ensemble des personnels du laboratoire de recherche SEA2M .

Nos remerciements s'étendent à tous nos enseignants du département du génie des procédés

Ainsi qu'à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

MECHOUR IMANE & TAHARCHAUCHE ASMAE

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma mère

A mon père

A mes sœurs et mes frères

A tous ceux qui me sont chers

Mechour Imane

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(IKRAM) et mon
frère (YOUCEF) 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

Tahar chaouche Asmae

SOMMAIRE

N°		page
	INTRODUCTION GENERALE	01
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	02
	CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE	03
	INTRODUCTION	03
I.1	ARGILES	03
I.1.1	GENERALITE SUR LES ARGILES	03
I.1.2	STRUCTURE ET CLASSIFICATION	04
I.1.3	DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX	05
	Groupe minéraux à 7 A° ou 1 :1 (T-O)	05
	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)	06
I.1.4	DOMAINE D'APPLICATION DES ARGILES	07
I.1.5	LA BENTONITE	07
I.1.5.1	PROPRIETE DE LA BENTONITE	07
I.1.5.2	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 triphénylméthanes	10
I.2.3	UTILISATION DES COLORANTS	11
I.2.4	ROUGE CONGO	11
I.2.4.a	DEFINITION	11
I.2.4.b	STRUCTURE CHIMIQUE DU ROUGE CONGO	12

I.3	L'ADSORPTION	13
I.3.1	GENERALITES SUR L'ADSORPTION	13
I.3.2	TYPE D'ADSORPTION	13
I.3.2.a	Adsorption physique ou physisorption	13
I.3.2.b	Adsorption chimique ou la chemisorption	13
I.3.3	ISOTHERMES D'ADSORPTION	13
I.3.3.a	Classification des isothermes	13
I.4	CONCLUSION	14
	BIBLIOGRAPHIES	15
	CHAPITRE II : ELEMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR ADSORPTION SUR UNE ARGILE LOCALE	17
	PARTIE I : CARACTERISATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE DE L'ABSORBANT (ARGILE)	17
II.1	INTRODUCTION	18
II.2	PRELEVEMENT ET PREPARATION DU MATERIAU ARGILEUX	18
II.3	COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ARGILE BRUTE	19
II.4	MESURE DE PH	19
II.5	Méthode de caractérisations, Résultats et Interprétations	20
II.5.1	Methode d'analyse par uv-visible	20
II.5.2	Spectroscopie Infrarouge	20
	BIBLIOGRAPHIES	22

	PARTIE II : Elimination d'un polluant organique par adsorption sur un support argileux en milieux aqueux	23
II.1	INTRODUCTION	24
II.2	ADSORPTION DE ROUGE CONGO PAR UNE ARGILE	24
II.2.1	CONDITION OPERATOIRES	24
II.2.2	BALAYAGE	27
II.2.3	COURBE D'ETALONNAGE	27
II.2.4	EFFET DU pH	28
II.3	CINETIQUE D'ADSORPTION	29
II.3.1	Modèle de pseudo premier ordre	30
II.3.2	Modèles du pseudo deuxième ordre	32
II.3.3	Modèle de diffusion intra-particulaire	34
II.4	ISOTHERME D'ADSORPTION	35
II.4.1	MODELISATION DES ISOTHERMES	37
II.4.1.a	Isotherme de Langmuir	37
II.4.1.b	Isotherme de Freundlich	39
II.4.1.c	Isotherme de Temkin	41
II.5	GRANDEURS THERMODYNAMIQUE	43
II.6	CONCLUSION	45
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47
	CONCLUSION GENERALE	48

Liste des figures

Figure I.1: Structure élémentaire de feuillet d'argile.	4
Figure I.2: Minéraux argileux de type 1:1.....	5
Figure I.3: Minéraux argileux de type 2:1.....	5
Figure I.4: Minéraux argileux de type 2:1:1.....	6
Figure I.5. Représentation structurale de la montmorillonite	8
Figure I.6: Molécule d'un colorant azoïque.....	10
Figure I.7: Molécule d'un colorant anthraquinonique	10
Figure I.8: Structure du colorant triphénylméthane	11
Figure I. 13 : Structure chimique du Rouge Congo.....	12
Figure II.1. Argile brute sous forme d'une roche.....	18
Figure II.2. Préparation de l'argile: broyage et tamisage	18
Figure II.3: spectrophotométrie UV Visible	20
Figure II. 4. technique des pastilles.....	21
Figure II.5. Spectre FTIR de l'argile brute.....	22
Figure II.I : Evolution du spectre d'absorption de Rouge congo en fonction de la longueur d'onde.....	27
Figure II.2: Courbe d'étalonnage de Rouge Congo établie à 498 nm.....	28
Figure II.3: Influence de pH sur l'adsorption du Rouge Congo par l'argile brute.....	29
Figure II.4 : Cinétique d'élimination de Rouge Congo par l'argile à pH = 3,06.....	30
Figure II.5: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RC sur l'argile.....	31
Figure II.6: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du RC sur l'argile brute.....	33
Figure II.7 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Rouge Congo sur l'argile brute...	35
Figure II.8: Isotherme d'adsorption du Rouge Congo sur l'argile brute.....	36
Figure II.9: Isothermes d'adsorption de Rouge Congo d'après le modèle de Langmuir.....	38
Figure II.10 : Isothermes d'adsorption de rouge Congo selon les Données expérimentales l'argile brute...	40
Figure II.11: Isothermes de Rouge Congo selon les données expérimentales et théoriques d'après le modèle de Temki	42
Figure II.12: Courbe de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RC sur l'argile.....	44

..

Liste des Tableaux

Tableau I.1: classification des phyllo silicates.....	6
Tableau I.2: principaux groupements chromophores et auxochromes	9
Tableau I-3 : Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du RC.....	12
Tableau II.1.Composition chimique de bentonite.....	19
Tableau II.2. : Valeurs de pH d'adsorbants.....	19
Tableau II.1: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'argile brute.....	25
Tableau II.2 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Rouge Congo par l'argile brute.....	32
Tableau II.3: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Rouge Congo par l'argile.....	33
Tableau II.4: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption du Rouge Congo par l'argil.....	35
Tableau II.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	39
Tableau II.6 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	40
Tableau II.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Temquin.....	42
Tableau II.8 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Rouge Congo sur l'argile.....	44

RESUME

Cette étude a porté sur l'adsorption d'un colorant anionique, Rouge Congo (RC) à la surface d'une argile bentonite, en étudiant la cinétique, les isothermes d'adsorption la et la thermodynamique pour déterminer les mécanismes de rétention. Les paramètres affectant le système ont été déterminés, tels que le pH, le temps d'équilibre, leffet de la temperature et la concentration initiale du colorant. l'équilibre atteint après 240 min (4 h), le modèle de Temquin exprime mieux le type d'adsorption ; Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique et insponané avec une augmentation de désordre à l'interface solide-solution. Les résultats indiquent que ce type de l'argile est approprié pour être utilisé comme un excellent et économique adsorbant pour éliminer un polluant rouge Congo.

Mot cles: bentonite, Rouge Congo, adsorption, polluant, équilibre

SUMMARY

This study focused on the adsorption of an anionic dye, Congo Red (RC) on the surface of a bentonite clay, studying kinetics, adsorption isotherms and thermodynamics to determine retention mechanisms. Parameters affecting the system were determined, such as pH, equilibrium time, temperature effect and initial dye concentration. the equilibrium reached after 240 min (4 h), the Temquin model better expresses the type of adsorption; The values of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic and involuntary with an increase in disorder at the solid-solution interface. The results indicate that this type of clay is suitable to be used as an excellent and economical adsorbent to remove a congo red pollutant

Key words : Bentonite, Congo Red, adsorption, pollutant, equilibrium

نبذة مختصرة

ركزت هذه الدراسة على امتزاز صبغة أنيونية ، الكونغو الأحمر (RC) على سطح طين البنتونيت ، ودراسة الحركية ، متساوي الحرارة الامتزاز والديناميكا الحرارية لتحديد آليات الاحتفاظ. تم تحديد المعلمات التي تؤثر على النظام ، مثل الرقم الهيدروجيني ووقت التوازن وتأثير درجة الحرارة وتركيز الصبغة الأولي. التوازن الذي تم الوصول إليه بعد 240 دقيقة (4 ساعات) ، يعبر نموذج Temquin بشكل أفضل عن نوع الامتزاز ؛ تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية ماصة للحرارة وغير إرادية مع زيادة في الاضطراب في واجهة المحلول الصلب. تشير النتائج إلى أن هذا النوع من الطين مناسب للاستخدام كمتنص ممتاز واقتصادي لإزالة ملون الكونغو الأحمر.

الكلمات الدالة: البنتونيت ، الكونغو الأحمر، الاصاص، ملوث، توازن

INTRODUCTION GENERALE

Notre univers est menacé par des variations climatiques causées par la pollution secondaire à la vitesse du développement technologique effréné. C'est ainsi que de très grandes quantités de substances dites xénobiotiques (composés organochlorés, pesticides, colorants...) sont déversées dans la nature. Parmi celles-ci, les colorants représentent une bonne partie, dans la mesure où plus de 3000 types trouvent application dans différents secteurs industriels [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, photochimie 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 industrielle. 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) [4,5]

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un colorant anionique

(Rouge Congo) 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 (pH, le temps de contact, la température et la concentration initiale du colorant,) et validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption. A l'issue de ce travail, une conclusion générale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] MUSTAPHA, DJ. « Argile de maghnia : purification et adsorption de polluants ». Thèse De Doctorat, UniversitéOran, Algérie ,2014.
- [2] ZAHAF, F. « Etude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées A L'adsorption Des Polluants ». Thèse DeDoctorat, Université Mustapha Stambouli De Mascara, Algérie ,2017.
- [3] RASMAL, H. KERMANE, Z. « Etude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur labentonite ». Thèse de Licence, Université Dr. Moulay Tahar, SAIDA, Algérie,2015.
- [4] BENAMRAOUI, F. « Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus del'agriculture ». Mémoire De Magistère, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS , Algérie,2014.
- [5] 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.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I.1. ARGILES

I.1.1. GENERALITE SUR LES ARGILES

Le terme argile provient du mot grec argilos dérivé de argos qui signifie blanc, et de sa traduction en latin : argilla. Ce nom donné par les anciens est apparemment dû à la couleur du matériau utilisé en céramique [1].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre du grain est inférieur à 2 micromètres qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont généralement liées par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, feldspaths de quartz) au sein d'agrégats de taille beaucoup plus importante [2].

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme "argile" n'aura pas la même signification en mécanique des sols et des roches, ou en physique des sols ; il désigne, selon les cas, un groupe d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [3].

L'intérêt porté ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le L'abondance naturelle monde est justifié par [4, 5]

- Leur abondance dans la nature,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est généralement constituée d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de quelques impuretés [6, 7].

Telles que :

- Les oxydes et hydroxydes de silicium.
- Minéraux de fer
- Carbonates
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium
- Matières organiques...etc.

I.1.2. STRUCTURE ET CLASSIFICATION

« P. MANGHIN », dès 1928, l'un des premiers chercheurs, a défini la composition chimique et la nature de la maille de certaines argiles . Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique avec une composition chimique variable dont la formule générale est : $Al_2O_3 \dots SiO_2 \dots nH_2O$ [3].

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 diou 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 (SiO_4), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre [4].
- Couche octaédrique : constitue principalement d'alumine $Al(OH)_6$ 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.

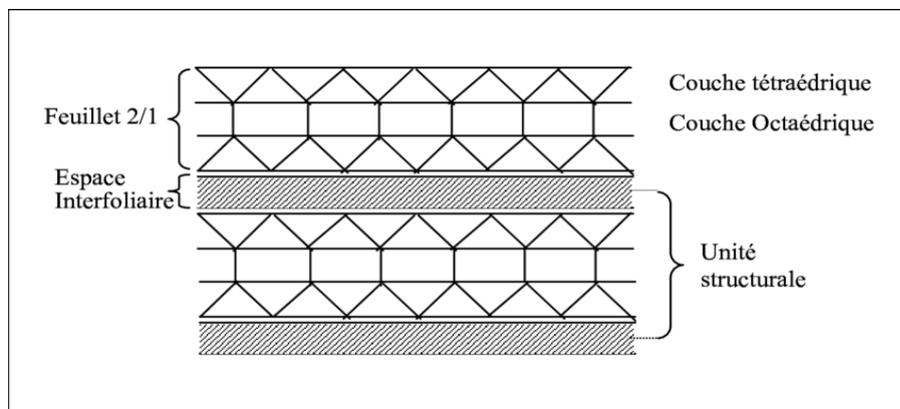


Figure I.1: Structure élémentaire de feuillet d'argile. [5]

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)

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (1/1) et une équidistance de 7Å°.

Exemple : Kaolinite (dioctaédrique) antigorite (trioctaédrique) (Figure I.2).

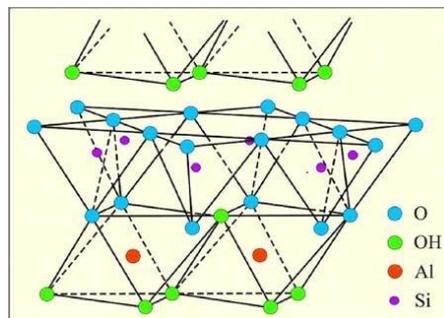


Figure I.2: Minéraux argileux de type 1:1.

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

La caractéristique principale réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique (2/1) et d'une distance interréticulaire de 10Å°. Cette famille contient deux groupes : le groupe des smectites caractérisé par la capacité de gonflement (montmorillonite) et le groupe des micas non gonflants (l'illite) (Figure I.3)

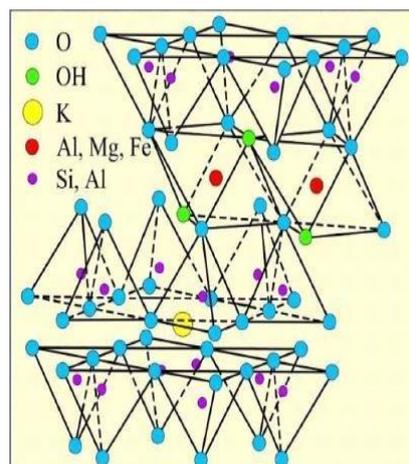


Figure I.3: Minéraux argileux de type 2:1.

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

Cette famille est caractérisée par un feuillet (2/1/1) composé de la superposition d'un feuillet de type(2/1) et d'une couche octaédrique interfoliaire . Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une distance interréticulaire de 14A°.

Exemple : Chlorite (Figure I.4)

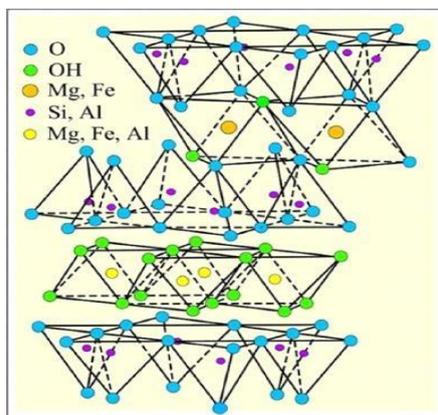


Figure I.4: Minéraux argileux de type 2:1:1.

Tableau suivant résume la classification des argiles:

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

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Talc	Serpentine	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
			Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Smectites	Smectites	SmectitesDioctaédriques	Montmorillonite
Smectitestrioctaédriques			Saponite	$Mg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
2 :1	Vermiculites	Vermiculite Dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Micas Dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

I.1.4 DOMAINE D'APPLICATION DES ARGILES

Les minéraux argileux, en particulier la montmorillonite, grâce à leurs propriétés caractéristiques, Est utilisée en chromatographie comme phase stationnaire, dans l'industrie du papier, des produits Cosmétiques et pharmaceutiques pour certaines préparations.

Plus récemment dans les domaines de la dépollution, les argiles ont connu un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organique nocifs soit leur transformation sous des formes moins polluantes.

Les premiers résultats publiés sur l'adsorption des argiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que fripiat et al [7] ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi [8], lebek et Wardyslaw [9] se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs.

I.1.4. BENTONITE

La bentonite est un minéral industriel principalement composé d'argile. Générée à partir de cendres volcaniques, elle est constituée de minéraux de smectites, comprenant l'hectorite, la saponite, la nontronite ou la beidelite. Le type de bentonite le plus recherché est celui constitué de montmorillonite. Cette argile a été découverte pour la première fois en 1980 dans le Wyoming, ce qui explique pourquoi elle est communément appelée bentonite du « Wyoming ». Cependant, d'importants gisements de ce matériau ont également été trouvés dans le Montana et le Dakota du Sud. Cette bentonite particulière est populaire en raison de sa chimie et de sa structure unique qui lui permettent d'être fonctionnelle dans un large éventail d'applications.

Cette argile est particulièrement réputée pour ses propriétés d'absorption supérieures aux autres argiles.

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 [10].

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 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. Il s'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.) [11].

I.1.4.2. MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITIQUES

Le terme de « montmorillonite » donné en 1847 par DAMOUR et SALVETAT dérive d'une roche trouvée à « MONTMORILLON » dans LA VIENNE (France) [12]. Ce minéral argileux est connu sous le nom commercial de « bentonite » qui dérive d'une roche trouvée dans le FORTBENTON dans le WYOMING (USA) en 1883 [13,14].

L'étude de la structure de la montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, seule une hypothèse a été retenue, celle d'HOFFMAN [15], HENDRICKS [16] et MARSHAL [17].

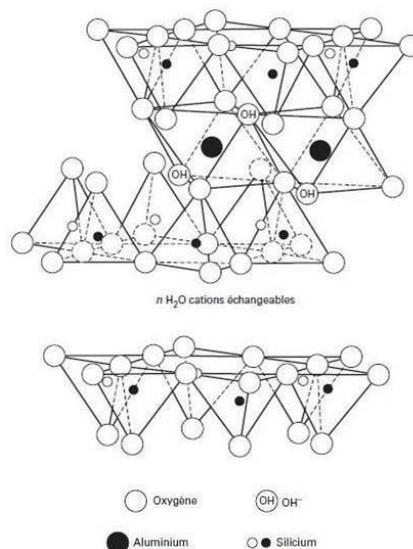


Figure I.5. Représentation structurale de la montmorillonite

I.2. LES COLORANTS

I.2.1. GENERALITES

- Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

- Avant le début de synthétises 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 [18].

Tableau I.2: principaux groupements chromophores et auxochromes [19].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N = N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Methylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Demethylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	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 :

i. Les 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). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo .

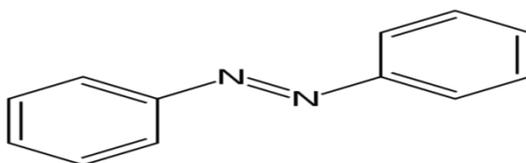


Figure I.6: Molécule d'un colorant azoïque.

ii. Les colorants anthraquinoniques

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.

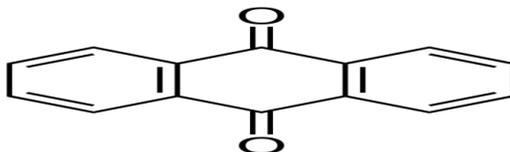


Figure I.7: Molécule d'un colorant anthraquinonique.

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.

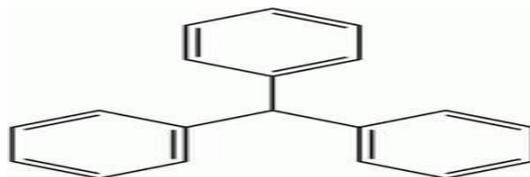


Figure I.8: Structure du colorant triphénylméthane.

I.2.3. UTILISATION DES COLORANTS

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie [20, 21], la chimie, en biologie ...

➤ **Dans l'industrie**

- l'industrie textile
- l'industrie de matières plastiques (pigments).
- l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- l'industrie pharmaceutique (colorants)
- l'industrie des cosmétiques.

➤ **Dans la chimie**

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'oeil 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.

I.2.4. Rouge congo

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazoïque). On l'utilise de moins en moins dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le colorant a une couleur rouge avec un maximum d'absorbance à 500 nm et un coefficient d'extinction de 87 000 M⁻¹ cm⁻¹ [23]. il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration de cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc. Néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile.

Tableau I-3 : Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du RC [22]

Dénomination	Rouge Congo
Symbole	RC
Appellation chimique en Anglais	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1- naphthylamine-4sulfonic acid
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Masse molaire (g/mol)	696,663 ± 0,04 g/mol
Solubilité	C 55,17 %, H 3,18 %, N 12,06 %, Na 6,6 %, O 13,78 %, S 9,21 % 25 g·L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool
Pureté(%)	> 150
λ_{max}	498 nm
pH	3,06
pKa	4
Couleur	Forme acide (bleu-violet) ; zone de virage (pH=3,0 à pH= 5,2) ; forme basique (rouge-orange),

I.2.4.a. STRUCTURE CHIMIQUE DU ROUGE CONGO

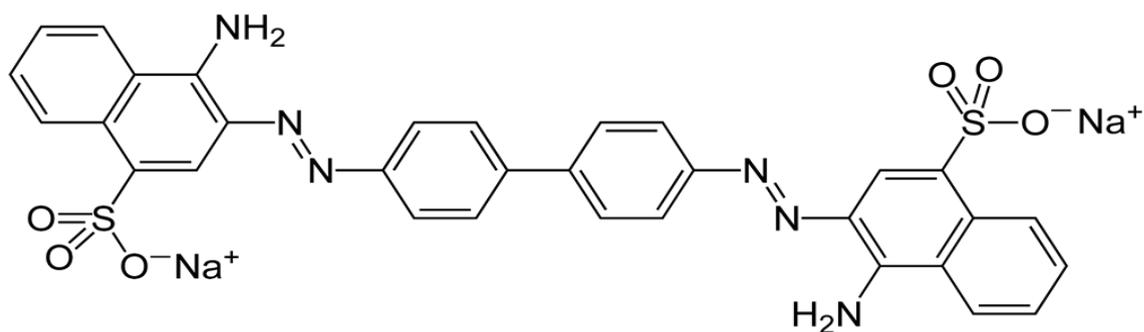


Figure I. 13 : Structure chimique du Rouge Congo

I.3. ADSORPTION

I.3.1. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

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

I.3.2. TYPE D'ADSORPTION

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

I.3.2.a. Adsorption physique ou physisorption

La fixation d'adsorbant sur l'adsorbant est due à 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 quelques kilocalories. La physisorption est rapide et réversible.

I.3.2.b. Adsorption chimique ou la chimisorption

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type. Ce type d'adsorption se développe à haute température.

I.3.1. 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.3.2.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) [25].

- **L'isotherme de type I** : correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (rayon des pores < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbant ; une adsorption en monocouche correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est

entièrement réversible sur tout le domaine de pression [27].

- **L'isotherme de type II:** correspond à l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (r supérieur à 20 nm) ou macroporeux. La formation de la monocouche (remplissage demicropores) est suivie d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.
- **L'isotherme type III:** caractéristique d'une attraction faible mais suffisante entre l'adsorbant et les molécules adsorbées pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface. On le rencontre dans les mêmes cas que le type II [28].
- **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:** Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches se forment les unes après les autres [29].

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 structure 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 RC, car elle sera adsorbée par l'argile.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.Caillère et S.Henin, «Minéralogie des argiles », 1^{ère} édition masson, Paris,(1963).
- [2] 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'image».Thèse de doctorat , p17(2002).
- [3] BEKKOUCHE BENZIANE,Z. « Recuperation de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée :cas du cuivre et du plomb », Mémoire de magister.Université de oran.Algérie .2006
- [4] Jozja, N. « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" 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 , A.Servais , A.Léonard , bull.Soc. Chim,France , 617-644.(1962).
- [8] El. Guendi, M.S.Ads.Sci.Technol,13,295-303,(1995).
- [9] J.Lebek,W.Wardyslaw, cell.Chem.Technol,30,213-221.
- [10] J. J. FRIPIAT. Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc. Chim . France. (1962),617-644.
- [11] BRINDLY, G.W. RAY S. Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Minéral. (1964),(49),106 -119
- [12] D.Salvetat, An . Physic .Chem, 2, 378, (1847)
- [13] C.W.Davis et H.C.Vacher, Technical Papier N°438.U.S Bureau Minis Washington,(1928).
- [14] J.H.Erylander, Rev.Prod.Chim et Acta.Sc,32,325(1929).
- [15] H.Hoffman, K.. Endel, D.Wiln et Z.Krist, 86,340-348, (1933).
- [16] S.B.Hendricks, J.Geol,50, 276-296,(1942).
- [17] C.E.Marshal et Z.Krist,91, 433-439, (1935).
- [18] Aderonke, A A.Idowu, O A. Olugbenga, S B. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Applied Water Science.(2007),(7) ,543-568.
- [19] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorant, Faculté des sciences, agadir (2008).
- [20] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [21] N. Bouaniba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, thèse de doctorat, université costantine 1, 2014.
- [22] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S Bello, 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. Water Resour. Ind. 6, 18-35.
- [23] Adams, E. Q.; Rosenstein, L..The color and ionization of crystal-violet.(1914). *J. Am. Chem. Soc.* **36** (7): 1452– 1473.
- [24] Weber.WJ, Morris.JC: Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering

Division1963;89:31-60.

[25] FOLLIVI, K. A. « Caractérisation Des Matériaux Adsorbants Pour Le Stockage De L'hydrogène » ; Thèse de doctorat. Université du Québec a Trois Rivières .Août 2015.

[26] SONIA Lequin, Etude De L'adsorption Et De La Diffusion, En Phase Gazeuse, De Petites Molécules Actives Du Vin Dans Le Liège, Thèse De Doctorat, Université De Bourgogne, Décembre 2010.

[27] BACHA Leila Et AICHOUY 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.

[28] VALERIE Mouton – Chazel ; Analyse Des Processus D'adsorption A L'interface Solide – Gaz Par L'étude Du Phénomène De Polarisation ; Thèse De Doctorat ; Université Montpellier II ; Octobre 1994.

[29] ZIANI Hanane Et OUAZZANI Fatima Zohra ; Etude De L'adsorption Du Cuivre (II) Sur Les Argiles De Maghnia Et De Saida ; Mémoire De Master Université Dr Moulay Tahar De Saida.

Etude expérimentale

Partie I

Caractérisation et technique D'analyse De L'absorbant (Argile)

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE I

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette partie est de présenter les différents techniques physico-chimiques utilisées pour caractérisation d'un matériau de base aluminosilicate à l'état naturelle (argile brute). Il s'agit de la Spectroscopie Infrarouge et la mesure de pH.

II.2. Prélèvement et préparation du matériau argileux:

Le matériau que nous avons utilisé dans notre travail est une bentonite locale riche en montmorillonite; elle provient du gisement de l'ouest de l'Algérie (**Figure II.1**).



Figure II.1. Argile brute sous forme d'une roche

L'échantillon prélevé a subi les opérations suivantes réalisées au sein de notre laboratoire (**Figure II.2**) :

- a. Concassage des roches d'argile en morceaux par a un mortier,
- b. Séchage dans l'étuve pendant 24 heures (à $T = 60^{\circ}\text{C}$),
- c. Broyage des morceaux d'argile dans un broyeur,
- d. Tamisage de la poudre d'argile, en utilisant le tamis 0,125mm
- e. Obtention d'une argile sous forme d'une poudre.



Figure II.2. Préparation de l'argile: broyage et tamisage

II.3. composition chimique de l'argile brute

L'argile que nous avons utilisée dans notre étude c'est une bentonite riche en montmorillonite, la composition chimique (% en poids) de la bentonite déterminée par fluorescence X et quantifiée sous forme d'oxydes, est représentée dans le **tableau II.1**

Tableau II.1.Composition chimique de bentonite.

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O	Perte au feu (P.F)
% en poids	60,49	12,7	2,7	3,6	2,29	2,28	1,55	0,3	13,8

Les résultats montrent que la silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre argile. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argile de type 2 :1), a par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieures à 60%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale à 3,36.

Dans les argiles 2 :1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport massique SiO₂/Al₂O₃ sont généralement comprises entre 2 et 4. [7].

II.4. Mesure de 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, une masse de 1 g de matériau brute est mis en solution aqueuse par addition de 100ml d'eau distillée (à pH neutre). La solution est agitée pendant 24 heures puis filtrée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2. : Valeurs de pH d'adsorbants

Absorbant	pH
Argile brute	9,7

Les résultats montrent que la surface du matériau est caractérisée par un milieu basique. Donc s'explique un pH supérieur à 7 favorise la production des ions carbonates.

II.5.Méthode de caractérisations, Résultats et Interprétations

II.5. 1. Methode d'analyse par uv-visible

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible (SPECORD 210) (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 :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.C.L \quad (\text{II.1})$$

A: Absorbance.

ϵ : 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.5.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge demeure une méthode très utilisée pour compléter les constatations faites sur la structure des argiles par diffraction des rayons X. Elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin et fournit des renseignements précieux sur les molécules d'eau adsorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux [1-4].

Le spectre infrarouge transformé de Fourier (FTIR) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre de type « Shimadzu Prestige-21 » (qui se trouve au sein de laboratoire de recherche SEA2M, université de Mostaganem), sur une gamme de fréquence de 400 à 4000 cm^{-1} , nous avons

préparé le mélange à analyser en utilisant la technique de la pressé). Pour cela, l'adsorbant a été intimement mélangé avec environ 100 mg de KBr sec en poudre.



Figure II. 4. technique des pastilles

Le spectre IR de l'argile brute utilisé dans notre études est illustré dans la (figure II.4)

L'examen de spectre infrarouge de l'échantillon Argile brute, fait apparaitre les bandes des groupements OH ; liaison Si-O et liaison M-OH avec (M= Al, Fe, Mg...). En tenant compte des données bibliographiques relatives aux vibrations en spectroscopie IR sur les argiles ; on peut faire les constatations suivantes [5-6].

Groupement OH

Les spectres montrent deux bandes d'absorption entre 3600 et 3400 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1}

- La bande située à 3600 cm^{-1} , avec un épaulement à 3400 cm^{-1} caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.
- La bande qui s'étale à 1600 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison d'eau adsorbée.

Liaison Si-O

- Les vibrations de valence de la liaison Si-O sont caractérisées par la bande d'absorption intense située entre 1000 et 1020 cm^{-1}

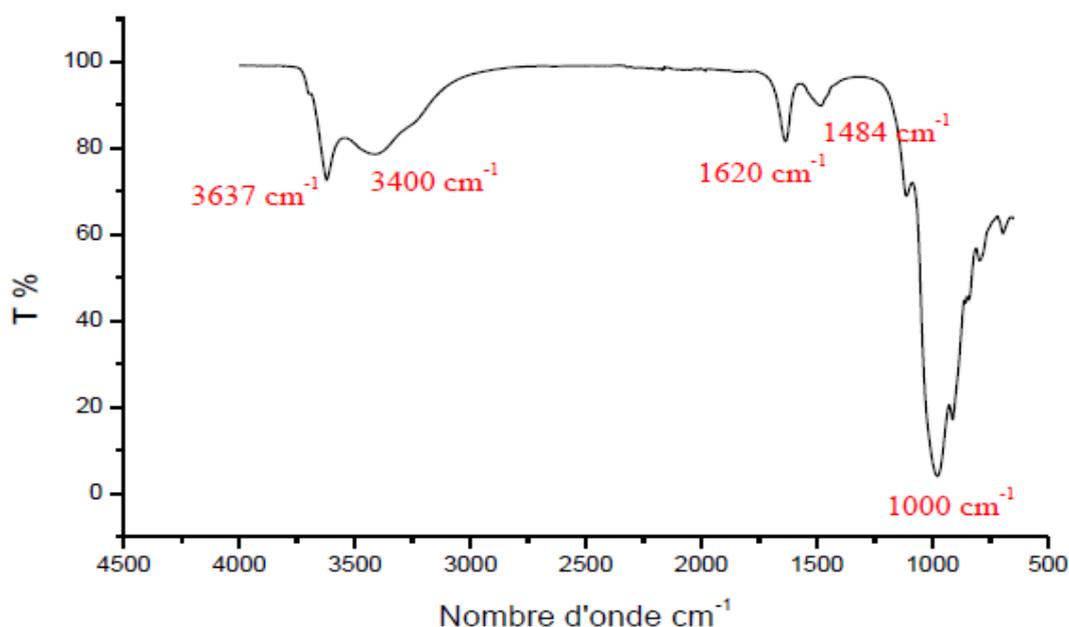


Figure II.5. Spectre FTIR de l'argile brute.

BLIOGRAPHIE

- [1] Yassine Bentahar. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. ,thèse de doctorat ,p (58 ,59) COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan), 2016.
- [2] BISHOP, J; MADEJOVA, J. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites, *J. Clay Minerals*. 37(4) , p.607-616,2002.
- [3] MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 31, p.1-10,2003.
- [4] GIONIS, V; KACANDES, G.D; KASTRITIS, I.D; CHRYSIKOS, G.D. On the structure of the palygorskite by mid-and near- infrared spectroscopy. *J. American Mineralogist*. 91, p. 1125-1133, 2006.
- [5] Vicente-Rodriguez, M. A. Suarez, M. Lopez-Gonzalez, J.D. Comparative study of removal of octahedral cation and structural modification during acid treatment of several silicates, *Spectrochim. Acta Part A* 52, 1685-1694(1996)
- [6] Amritphale, S.S. Bhansi, S.Chandra, N. Energy efficient process for making pyrophyllite –based ceramic tiles using phosphoric acid and mineralizers, *Ceramics International* (2005).
- [7] Chouchane, T., Chouchane, S., Boukari, A. , Elimination du manganèse en solution par le kaolin, *Etude cinétique et thermodynamique*, *revue des Energies Renouvelables*, 16 , 313-335(2013) .

Partie II

***Elimination d'un polluant
organique par adsorption
sur
un support argileux
en milieux aqueux***

II.1. INTRODUCTION

Cette partie présente le pouvoir d'élimination de Rouge Congo (RC) choisi comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur une 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. ADSORPTION DE ROUGE CONGO PAR UNE ARGILE BRUTE

II.2.1. CONDITION OPERATOIRES

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, le protocole se déroule comme suit : une masse connue 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de rouge Congo à pH = 3,02 et à la concentration désirée sous une agitation constante de 700 tr•min⁻¹. La fluctuation de températures ambiant à T = 20°C, dans le l'équilibre est atteint au bout de 240 minutes (4h). Par la suite, le mélange de la phase solide et la phase liquide est séparé par centrifugation. La quantité de Rc adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ($\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$).

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

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.1})$$

Où:

Q_e : La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en (mg g⁻¹).

C_i : La concentration initiale en colorant (mg L⁻¹).

C_{eq} : La concentration à l'équilibre (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

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

Avec:

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

C_t : Concentration à l'instant t (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.1) regroupe l'ensemble des conditions opératoire

Tableau II.1: Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'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)
240	200	1	3,06 5,03 7,05 9,04 11,01	20

2 / Cinétique

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
10	200	1	3,06	20 40 55
20				
40				
60				
120				
240				
300				

3 / isotherme

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
240	100	1	3,06	20
	200			
	300			
	400			40
	500			
600	55			

II.2.2. BALAYAGE

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

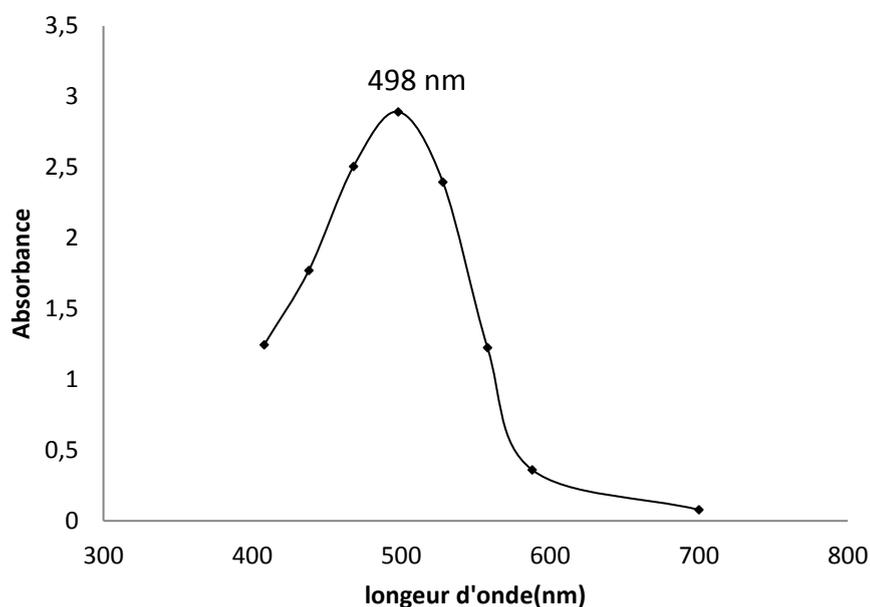


Figure II.I : Evolution du spectre d'absorption de Rouge congo en fonction de la longueur d'onde

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 498 nm. Cette λ_{\max} sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

II.2.3. COURBE D'ETALONNAGE

Nous avons préparé une solution mère de concentration de RC 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 $0,2 < ABS < 0,8$.

Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre .

La figure (II.2) représente la courbe d'étalonnage

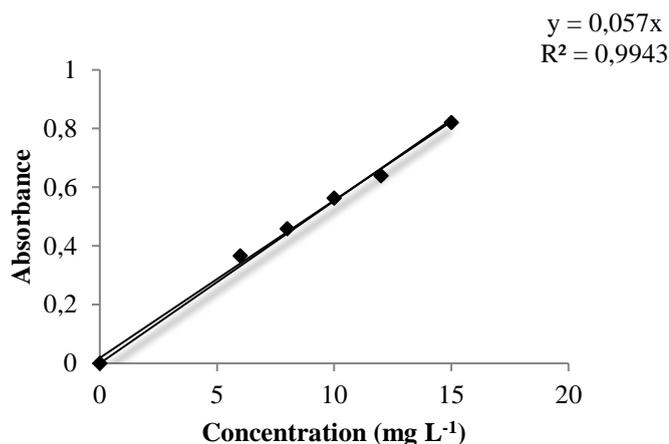


Figure II.2: Courbe d'étalonnage de Rouge Congo établie à 498 nm .

II.2.4. EFFET DU pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. 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: 3,06; 5,03 ; 7,05 ; 9,04 et 11,01. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.02 g de l'argile brute à 20 ml de la solution du RC de concentration 200 mg L⁻¹ dans des béchers de 250 mL, à la température constante 20°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.3) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

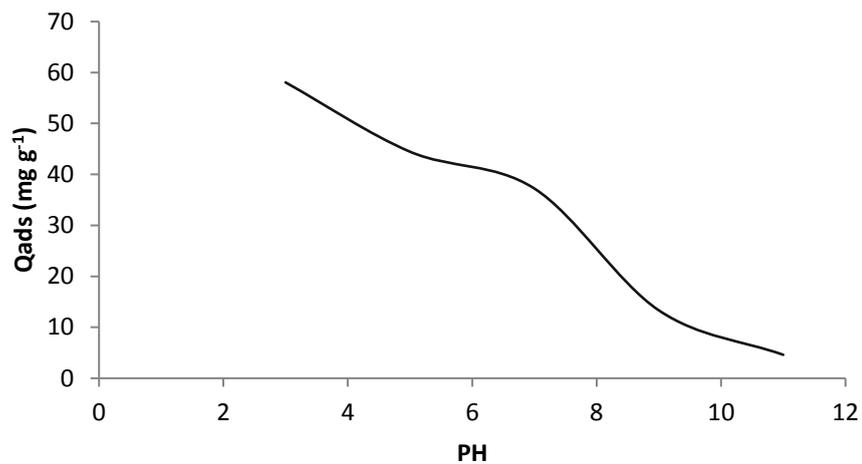


Figure II.3: Influence de pH sur l'adsorption du Rouge Congo par l'argile brute

Les résultats montrent que la quantité adsorbée diminue à partir de pH=3 jusqu'à pH=11

le Rouge Congo est plus facilement adsorbé dans un environnement acide en raison de la présence de sites chargés positivement sur l'adsorbant, qui ont la capacité de se lier aux fonctions acides de ce colorant. Le pH des solutions a été ajusté à pH=3 pour optimiser ce phénomène.

II.3. CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre l'adsorbé 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 [1,2] L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur la figure (II.4)

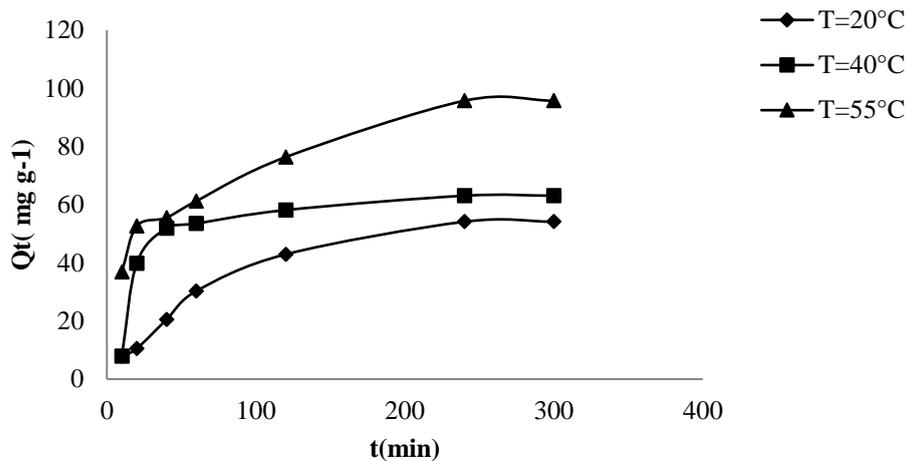


Figure II.4 : Cinétique d'élimination de Rouge Congo par l'argile à pH = 3,06

L'adsorption de Rouge neutre (RC) est très rapide au cours des premières minutes, La courbe tend par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 240minutes 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 [1, 2]

On remarque aussi que la capacité d'adsorption du matériau brute augmente lorsque la température augmente. Alors la temperature influe sur le temps d'équilibre.

II. 3.1. Modèle de cinétique

II. 3.1. 1. Modèle de pseudo premier ordre

Différents modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et déterminer la nature des interactions entre la phase solide et la phase liquide à l'interface. L'un de ces modèles, appelé modèle de Lagergren, suppose que la vitesse d'adsorption à un instant donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la quantité adsorbée à cet instant (Q_t), et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déterminée à partir de ce modèle [3].

La loi de vitesse s'écrit :

$$dQ/dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

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

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

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

t : Le temps de contact (min)

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

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{log } Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.4})$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{log}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne la droite avec la pente égale $-K_1 / 2.303$ et l'ordonnée à l'origine égale à $\text{log}(Q_e)$. L'application du modèle est illustrée sur la figure (II.5).

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.2).

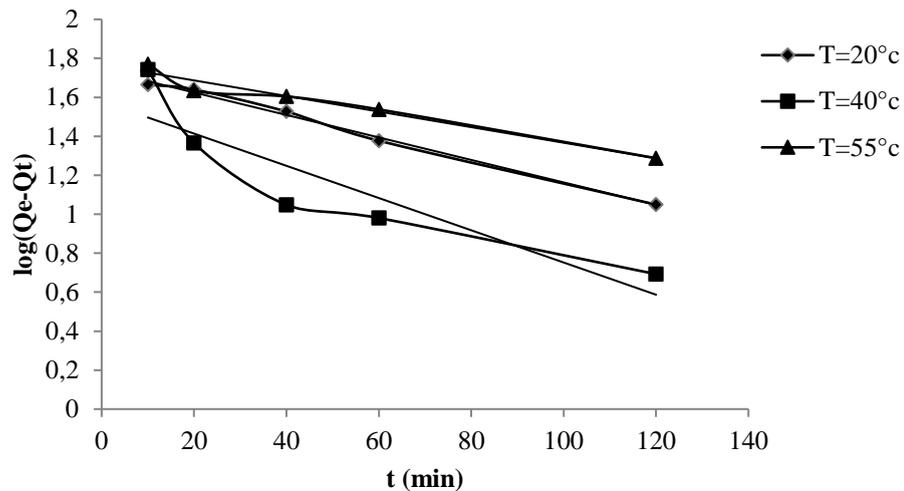


Figure II.5: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du RC sur l'argile

Tableau II.2 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Rouge Congo par l'argile brute.

Température (°C)	Modèle de pseudo premier ordre			
	Q _e (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
20	54,12131	58,43862	0,009212	0,9626
40	63,06291	54,97940	0,013357	0,9956
55	95,72715	37,95771	0,019114	0,806

Nous constatons qu'une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales Q_{exp} et calculées Q_{cal}. Ce modèle ne s'applique pas avec nos résultats, le coefficient de détermination R² est insignifiant pour les températures 20, 40, et 55°C. (R² ≥ 0,80)

II.3.1.2. Modèles du pseudo deuxième ordre

La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t figure (II.6), 1/Q_e et 1/K₂.Q_e² sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les paramètres sont présentés dans le tableau (II.3). La cinétique de la réaction de fixation des adsorbats sur l'adsorbant peut être décrite par l'équation du pseudo-second ordre. Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte la fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et la fixation plus lente sur les sites d'énergie faible.

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

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation et en note que Q_t=0 à t=0

L'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.6})$$

La vitesse initiale d'adsorption, h, à t → 0 est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2$$

Avec :

t : respectivement à l'équilibre et au temps t.

K₂ : 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.6) $1/Q_e$ et $1/K_2.Q_e^2$ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, les paramètres sont présentés dans le tableau (II.3)

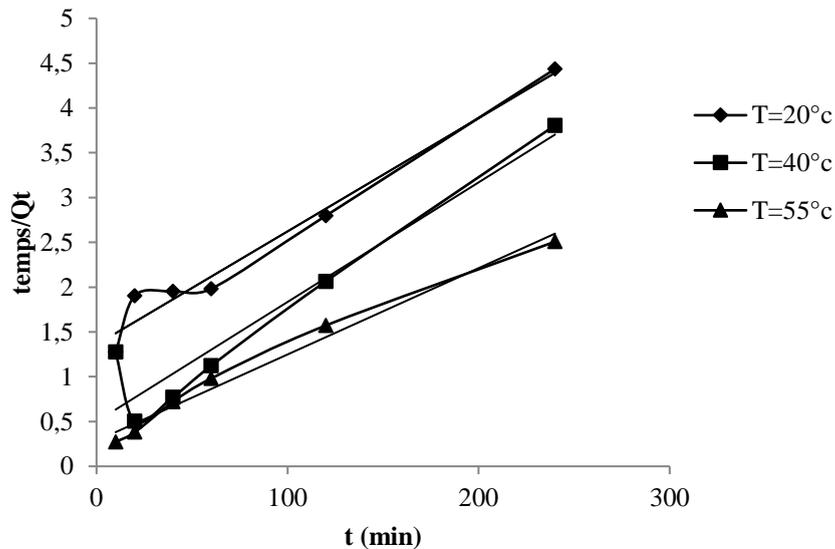


Figure II.6: Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du RC sur l'argile brute

Tableau II.3: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Rouge Congo par l'argile.

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
20	54.121	79.365	61.639	0.0108	0,9735
40	63.0623	75.188	74.817	0.01881	0.9186
55	95.727	104.167	164.814	0.0179	0.9823

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption suit de manière très satisfaisante le modèle de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation (R^2) étant supérieurs à 0,9. Ce modèle suggère que

l'adsorption est influencée par la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. En examinant la vitesse initiale (h), il est clair que l'argile adsorbe très rapidement, avec des vitesses de 61,639 ; 74,188 et 164,814 mg g-1 min-1 pour les échantillons testés. Cela implique que, au début du processus, les molécules de Rouge Congo diffusent bien plus rapidement à l'intérieur de l'argile.

II.3.1.3. 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 :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad (\text{II.8})$$

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

I : L'ordonnée à l'origine, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (une grande valeur

de I correspond à une couche limite épaisse).

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau (II.4).

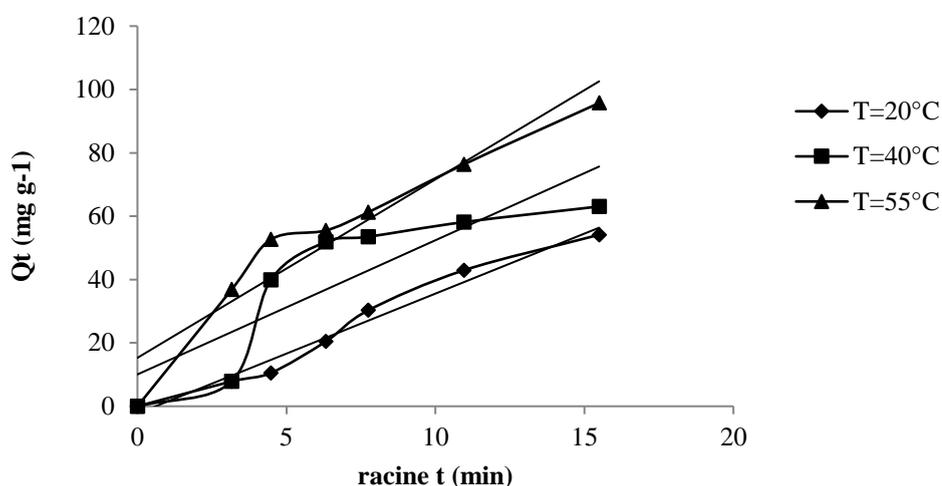


Figure II.7 : cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Rouge Congo sur l'argile brute

Tableau II.4: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption du Rouge Congo par l'argil

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q_{exp} (mg/g)	K_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
Argile	20	54.121	4,420	27,431	0,9995
	40	63.0623	1,2343	44,147	0,9959
	55	95.727	3,5402	1,09	0,9617

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de RC suit parfaitement le modèle de diffusion intra-particulaire car les valeurs de R^2 sont supérieures à 0,9617.

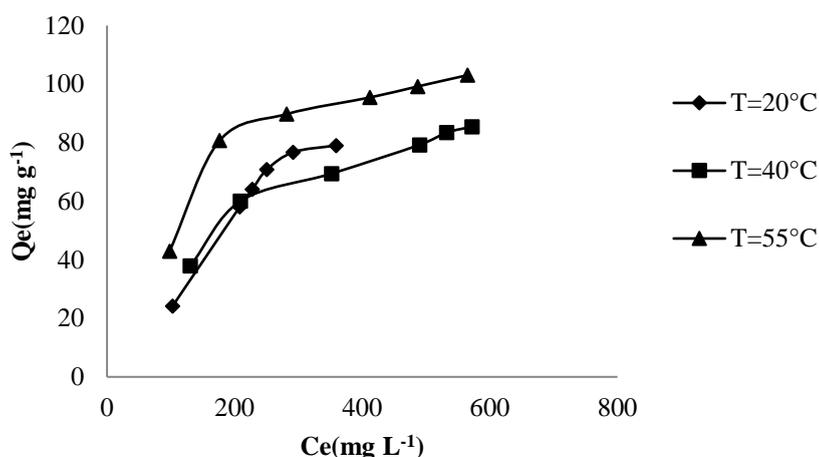
II.4. ISOTHERME D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de Rouge Congo (RC) à 20, 40 et 55 °C, par notre matériau, sont représentées sur la figure (II.8), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mgg⁻¹), en fonction de la quantité de RC restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 240

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



FigureII.8: Isotherme d'adsorption du Rouge Congo sur l'argile brute

On remarque:

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration.
 - 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface.
 - 3- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de $103,06 \text{ mg g}^{-1}$ à $T=55^\circ\text{C}$ par l'argile brute
- Au sein de la plage de températures examinée, les isothermes révèlent une augmentation de la quantité adsorbée en parallèle avec l'augmentation de la température. Autrement dit, la température joue un rôle essentiel dans la fixation du Rouge Congo, et des températures plus élevées ($T = 55^\circ\text{C}$) améliorent considérablement l'efficacité de notre adsorbant.

II.4.1. 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 et Temkin 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.4.1.1. Isotherme de Langmuir

L'équation (II.9) 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 de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par le matériau à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g).

C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

K_L : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg).

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

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m \cdot K_i) + C_e / Q_m \quad (\text{II.10})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ Figure (II.9) une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m \cdot K_i)$. Ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_m et K_i [10].

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.5).

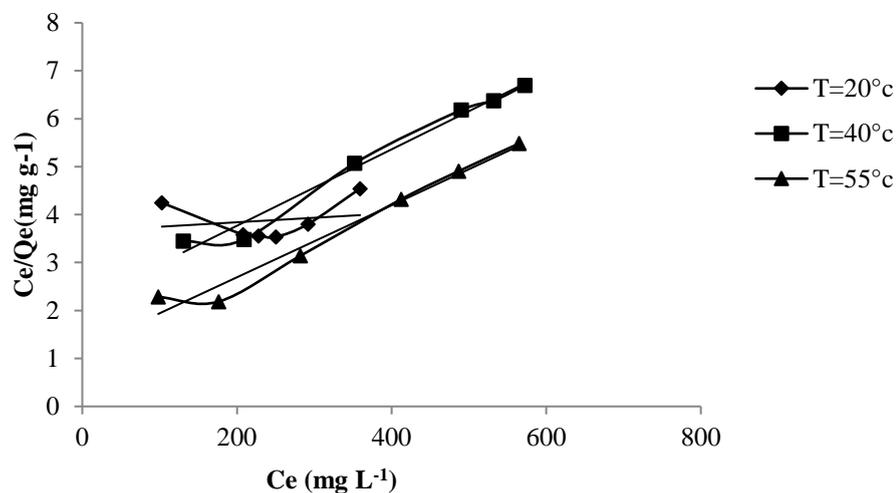


Figure II.9: Isothermes d'adsorption de Rouge Congo d'après le modèle de Langmuir

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:

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.11})$$

Avec:

Q_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

Tableau II.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Adsorbant	T°C	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erreur (%)
Argile brute	20°	1111,11	0,000246	0.0364	8,980
	40°	125,00	0,003678	0.9808	3,540
	55°	133.33	0,006295	0.9718	6,622

Les résultats montrent que le modèle de Langmuir est approprié pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant Rouge Congo sur l'argile brute dans les plages de concentrations étudiées, avec des coefficients de corrélation satisfaisants, $R^2 \geq 0,9$, à des températures élevées (40°C et 55°C). Cependant, à une température de 20°C, le modèle n'était pas adéquat car $R^2 \ll 0,9$. Les erreurs sont acceptables, variant de 1 à 9.

De plus, une bonne concordance entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a été observée, en particulier pour la fixation de Rouge Congo par un matériau de l'argile brute.

II.4.1.2. Isotherme de Freundlich

La théorie de Freundlich postule l'existence de différents types de sites d'adsorption ayant des énergies d'interaction différentes, distribuées exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption.

Cette distribution d'énergie est expliquée par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Bien qu'elle ne soit pas basée sur une théorie fondamentale, l'équation empirique de Freundlich est largement utilisée pour modéliser l'équilibre d'adsorption en pratique. Elle s'applique particulièrement bien aux résultats d'adsorption des micropolluants par des solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. L'équation se présente sous la forme suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K_F 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 :

$$\ln(Q_e) = (1/n) \ln(C_e) + \ln K_f \quad (\text{II.13})$$

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.6).

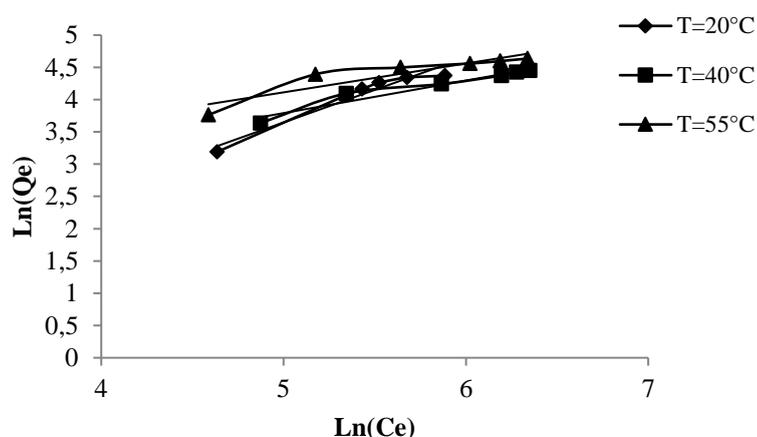


Figure II.10 : Isothermes d'adsorption de rouge Congo selon les Données expérimentales l'argile brute

Tableau II.6 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Adsorbat	T (°C)	K_f	n	R^2	Erm(%)
Argile brute	20	0,248	0,992	0,9433	8,698
	40	3,563	1,983	0,9431	4,796
	55	6,526	2,235	0,8403	9,893

D'après les résultats de la courbe du figure (II.10) et le tableau (II.6) :

L'ajustement des données expérimentales par le modèle de de Freundlich s'avère plus bon, comparativement au modèle de Langmuir. Les coefficients de déterminations est en effet de $R^2 \geq 0,84$. Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans tous les cas atteignant des valeurs raisonnables moins que 10%.

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.4.1.3. Isotherme de Temquin

Cette isotherme contient un facteur prenant explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. En ignorant la valeur extrêmement faible et élevée des concentrations, le modèle suppose que la chaleur d'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de manière linéaire plutôt que logarithmique avec la couverture. Comme l'implique l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) a été réalisée en traçant la quantité adsorbée Q_e en fonction de $\ln C_e$ et les constantes ont été déterminées à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{B_t} \ln(C_e \cdot K_t) \quad (\text{II.14})$$

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

$$Q_e = (RT/B_t) \ln C_e - (RT/B_t) \ln K_t \quad (\text{II.15})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (mg g^{-1}).

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption (mg L^{-1}).

B_t : est la constante de Temkin (J mol^{-1}), qui est reliée à la chaleur d'adsorption moyenne par mole d'adsorbant à la surface.

K_t : est la constante d'adsorption de Temkin (L mg^{-1})

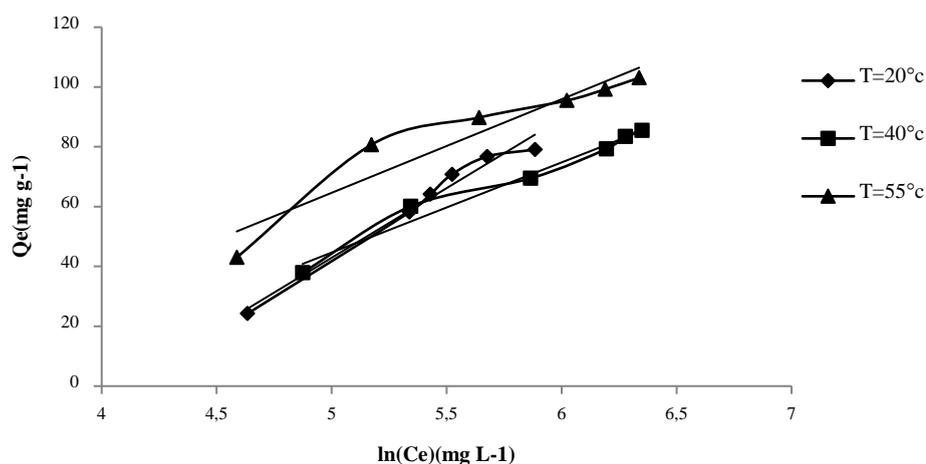


Figure II.11: Isothermes de Rouge Congo selon les données expérimentales et théoriques d'après le modèle de Temkin

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.7).

Tableau II.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin

Adsorbat	T (°C)	B_t	K_t	R^2
Argile brute	20	52,32637	0,01693	0,9767
	40	86,37420	0,02965	0,9769
	55	87,16611	0,05314	0,9037

L'équation de Temkin permet d'avoir une représentation satisfaisante pour ce colorant, car les coefficients de corrélation sont égaux à 0,9767 et 0,9769. Le modèle de Temkin décrit mieux nos résultats expérimentaux.

II.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°), et de l'entropie (ΔS°), 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 (ΔH°) est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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

$$\ln K_d = (-\Delta H_{ads}/R.T) + (\Delta S_{ads}/R) \quad (\text{II.16})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln (K_d) \quad (\text{II.17})$$

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 :

$$K_d = Q_e/C_e \quad (\text{II.18})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption.

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ Joule m mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

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

ΔH° : Variation enthalpie d'adsorption (Joule/mole).

ΔS° : Variation entropie (Joule/mole .K)

Q_e et C_e : Quantité maximale adsorbée et concentration à l'équilibre de Rouge congo.

Les lois de la thermodynamique des solutions de la variation de l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°) sont données par la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.19})$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (II.18) dans l'équation (II.20), nous obtenons l'équation (II.21):

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.20})$$

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.23) et

(II.24), qui nous permet d'appliquer l'équation (II.21) et déterminer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie

standard (ΔS°), sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

en tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, est représenté sur figure (II.12)

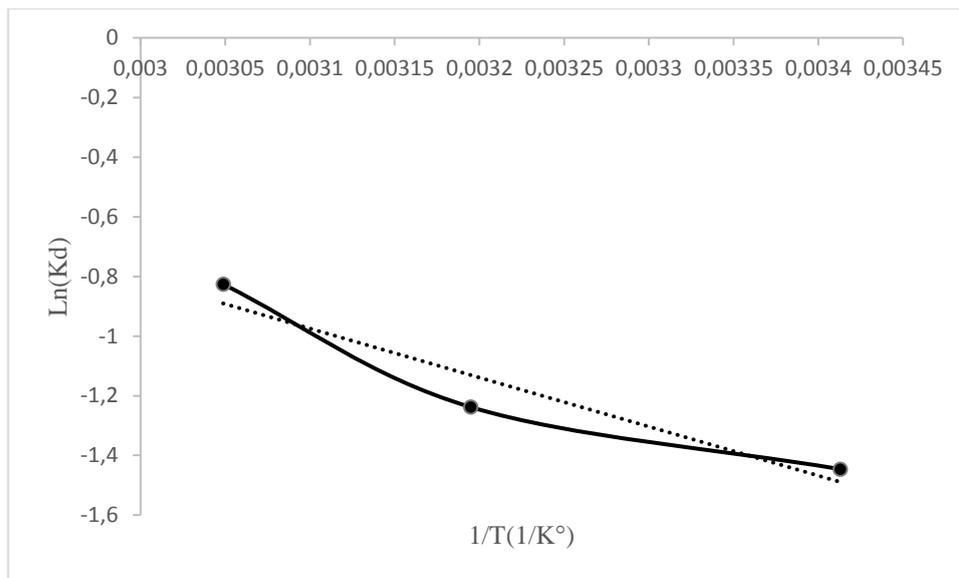


Figure II.12: Courbe de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RC sur l'argile

A partir des tracés de la figure (II.12) 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 Congo sur l'argile.

ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	T (K)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)
13,66	34,26	293	3,627
		313	2,942
		323	2,842

Selon les résultats obtenus, 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 positives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ > 0$) confirment le non spontanéité du processus. Et leur augmentation lorsque la température augmente indique que l'adsorption devient favorable. La valeur positive de ΔS ($\Delta S > 0$) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

II.6. CONCLUSION

Cette étude montre que notre matériau, argile brute peut éliminer des colorants anioniques des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux montrent que :

- La rétention de rouge Congo (RC) sur une argile brute, l'influence de certains paramètres a été vérifiée et discutée.
- L'équilibre est atteint au bout de 240 minutes de contact,
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle de diffusion inter-particulaire décrit bien l'adsorption.
- L'isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur l'argile suit parfaitement le modèle de Temquin.
- L'élimination de Rouge Congo est un processus endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

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 Journal Of Innovatice Research In Advanced Engineering (Ijirae) Issn:Volume 1Issue 6(July2014). 2349-2163.
- [4] HADJ, A .Née BENSELKA, N. « Synthèses D'argiles Anioniques (MgfeCo3) Par Co précipitation 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 «MohamedBoudiaf» 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. MacEwan, 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. « Adsorption D'un Polluant Organique Sur Charbon Actif Microporeux ». Mémoire De Master. Université M. Khider De Biskra. Algérie. 2015.
- [10] OUBAGHA, N. « Décontamination Des Eaux Contenant Les Colorants Textiles Et Les Adjuvants Par Des Matériaux Naturels Et Synthétique ». Mémoire De Magister. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou. 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

CONCLUSION 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 anionique) 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 Congo (RC) sur l'argile brute été entreprise.

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

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

Les résultats expérimentaux montre que :

- L'adsorption est favorisée dans un milieu acide .
- La cinétique d'adsorption de RC par l'argile brute suit le modèle de diffusion intra-particulaire
- La surface de matériau est de nature basique .
- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale
- L'élimination de Rouge congo est un processus endothermique.
- L'isotherme d'adsorption de colorant RC sur notre matériau suit de manière satisfaisante le modèle de Temkin et le modèle de Freundlich .
- Les valeurs ΔG d'adsorption étant positive, par conséquent l'adsorption est non spontanée .
- Les valeurs positives de ΔH 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 congo, présent largement dans les effluents industriels.
- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale