



Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

Ref:...../U.M/F.S.T/2024

رقم / ج.م.ك.ع.ت//2024

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : GENIE DES PROCEDES**

**Option : GENIE DES PROCEDES DE L'ENVIRONNEMENT**

### Thème

**SUIVI PAR SPECTROPHOTOMETRIE L'ADSORPTION DU  
POLLUANT ORGANIQUE PAR DES MATERIAUX ARGILEUX**

**Présenté par**

1-DERRAR Fatima Zohra

2-KEDDAR Souheyla

Soutenu le 27 /06/ 2024 devant le jury composé de :

<b>Présidente :</b>	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	SALAA Fahima	MAB	Université de Mostaganem
<b>Encadrante :</b>	MEDJDOUB Aicha	MAB	Université de Mostaganem
<b>Co-Encadrante :</b>	BENABOU Asma	Docteur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

## *DEDICACES*

*A mes très chers et tendres parents  
Djamila et boucekra*

*Pour leurs encouragements et soutien*

*A tous ceux qui me sont chers :*

*Mes frères : Abdelkarim et youcef et sœurs : Djihane et Amina*

*A tous mes amis*

*A tous mes collègues*

*Souheyla*

# *DEDICACES*

*A mes très chers parents*

*Pour leurs encouragements et soutien*

*A tous ceux qui me sont chers:*

*Mon frère et ma sœur*

*A tous mes amis*

*A tous mes collègues*

*Fatima*

## *Remerciements*

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant qui nous éclaire le bon chemin.

Nous tiens à remercier vivement et chaleureusement notre encadreur Madame **MEDJDOUB Aicha** Maitre- Assistant B à l'université de Mostaganem pour nous avoir offert les conditions favorables et pour nous avoir parfaitement guidé tout le long de la réalisation de ce travail. Nous avons particulièrement apprécié ses compréhensions, et ses encouragements, ses conseils ; Sans ses encouragements et aides nous ne serons jamais arrivées à ce stade de formation.

Nous remercions vivement Madame **BESSAHA Fatiha** Maitre conférence A à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de nous soutenance.

Nous 'exprimons mes remerciements les plus chaleureux à Madame **SALAA Fahima** Maitre-Assistant B à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous 'accorde en acceptant d'examiner de ce travail.

Nous tiens aussi à remercier co-encadrante Madame **BENABOU Asma** Doctorante à l'Université de Mostaganem qui a contribué de manière significative à l'aboutissement de cette mémoire, qu'elle trouve ici l'expression de nous meilleurs sentiments.

Nous tiens à remercier aussi les doctorants du laboratoire de recherche : Structure, Elaboration et Application Matériaux Moléculaires (SEAMM) qui nous soutenue et qui ont Contribué à différentes échelles dans la réalisation de ce travail.

Nous peux conclure sans remercier le Professeur **BESTANI Benaouda** Responsable au laboratoire de recherche SEA2M à l'université de Mostaganem qui nous ouvert les portes de son laboratoire et nous offert des conditions de travail propices à la recherche, nous tiens encore à lui exprimer nous profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

## *Sommaire*

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Référence Bibliographie	
CHAPITRE I	REVUE BIBLIOGRAPHIQUE
I. Introduction.....	5
I.1. Dépollution d'effluents.....	5
I.1.1. Généralités.....	5
I.1.2. Décontamination d'effluents par adsorption.....	5
I.2. Le phénomène d'adsorption.....	6
I.2.1. Définition de l'adsorption .....	6
I.2.2. Importance de l'adsorption.....	6
I.2.3. Modes d'adsorption .....	6
I.2.3.1. Adsorption physique .....	6
I.2.3.2. Adsorption chimique.....	7
I.2.4. Modèles d'adsorption.....	7
I.2.4.1. Modèle de Freundlich. ....	7
I.2.4.2. Modèle de Langmuir. ....	7
I.2.4.3. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)....	8
I.3. Les argiles .....	8
I.3.1. Généralités.....	8
I.3.2. Les argiles cationiques .....	8
I.3.3. Classification des argiles.....	9
I.3.3.1. la famille de type T/O .....	9
I.3.3.2. la famille de type T/O/T.....	9
I.3.3.3. la famille de type T/O/T/O .....	9
I.3.4. L'activation des argiles .....	10
I.5. Les colorants .....	11
I.5.1. Introduction .....	11

I.5.2. Définition des colorants .....	11
I.5.2.1. Chromophores .....	11
I.5.2.2. Auxochromes.....	11
I.5.3. Classification des colorants.....	11
I.5.3.1. Classification chimique des colorants.....	12
I.5.3.1.1. Colorants azoïques .....	12
I.5.3.1.2. Colorants anthraquinoniques .....	12
I.5.3.1.3. Colorants indigoïdes .....	13
I.5.3.2. Classification tinctoriale.....	13
I.5.3.3. Colorants acides ou anioniques .....	14
I.5.4. La toxicité des colorants .....	14
I.5.5. L'utilisation des colorants .....	15
I.5.6. Traitement des colorants .....	15
I.5.6.1. Physique .....	15
I.5.6.2. Chimique .....	15
I.5.6.3. Biologique .....	16

Référence Bibliographie

## CHAPITRE II                    PROCEDURES EXPERIMENTALES

II.1. Application à l'adsorption .....	21
II.1.1. Substance organique étudiée .....	21
II.2. Bleu de méthylène .....	21
II.3. Protocole expérimental d'adsorption.....	22
II.3.1. Etude la dose de l'adsorbant .....	22
II.3.2. Etude de l'effet du pH .....	22
II.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées .....	23
II.4.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption .....	23
II.5. Cinétiques d'adsorption... ..	24
II.5.1. Protocole expérimental .....	24
II.6. Influence de la température.....	24

Référence Bibliographie

## CHAPITRE III

## ETUDE EXPERIMENTALE

### III. Introduction

III.1. Application à l'adsorption .....	26
III.1.1. Etalonnage de la solution.....	26
III.1.1.1. Préparation de la solution mère (SM).....	26
III.1.1.2. Préparation des solutions filles .....	26
III.2. Effet du pH .....	27
III.3. Cinétique d'adsorption .....	28
III.3.1. Modèle de cinétique .....	28
III.3.1.1. Modèle de pseudo premier ordre .....	28
III.3.1.2. Modèle de pseudo seconde ordre.....	29
III.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption .....	32
III.5. Grandeurs thermodynamiques .....	33
III.6. Isotherme d'adsorption.....	35
Référence Bibliographie .....	
CONCLUSION GENERALE .....	42

## *La Liste des figures*

Figure I.1 : Formule chimique azoïque	12
Figure I.2 : Formule chimique d'anthraquinone	13
Figure I.3:Formule chimique d'indigoïde	13
Figure I.4: Formule développée du rouge Congo	14
Figure II.1: Formule chimique de bleu de méthylène	21
Figure III.1: Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène	27
Figure III.2 : Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène	27
Figure III.3 : Evolution de la quantité adsorbée de BM par KN en fonction du temps, et laconcentration	29
Figure III.4 : Evolution de la quantité adsorbée de BM par TH en fonction du temps, et laconcentration	29
Figure III.5 : Evolution de la quantité adsorbée de BM par B en fonction du temps, et laconcentration	30
Figure III.6 : Modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre	31
Figure III.7 : Modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre	32
Figure III.8 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la température	34
Figure III.9 : Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$	35
Figure III.10 : isotherme d'adsorption du bleu du méthylène sur TH	35
Figure III.11 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur TH	36
Figure III.12 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur TH	36
Figure III.13 : isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur KN	37
Figure III.14 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur KN	37
Figure III.15 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur KN	38
Figure III.16 : isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur B	38
Figure III.17 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur B	39
Figure III.18 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur B	39



## *La Liste des tableaux*

<b>Tableau.II.1</b> : Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène.	22
<b>Tableau III.1.</b> Résultat de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.	31
<b>Tableau III.2</b> : Grandeurs thermodynamiques relatives au bleu de méthylène	34
<b>Tableau III.3</b> : les modèles des isothermes d'adsorption pour KN, TH, B.	40

## *Liste des Abréviations*

$C_0$  : Concentration de la solution (mg/l)

$C_{EC}$  : Capacité d'échange cationique

$C_t$  : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/g)

$K_1$  : Constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K_d$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ )

$K_F$  : Constantes de Langmuir.

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

m : Masse de l'absorbant (g)

pH : Potentiel d'Hydrogène

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre.

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t.

BM: bleu de méthylène.

$\Delta G$  : Enthalpie libre standard.

$\Delta H$  : Enthalpie.

$\Delta S$  : Entropie.

$\lambda_{\text{max}}$  : La longueur d'onde maximale.

## Résumé

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants organique et inorganique. Notre travail consiste à étudier l'élimination de colorant cationique le bleu de méthylène sur des matériaux argileux préparés au laboratoire. Nous insistons sur l'effet des paramètres opératoires sur le processus d'adsorption tels que : le temps de contact de 120 min , le pH égale de 9.4, la température (25,40et55°C). Les données expérimentales ont été illustrées par les modèles de Langmuir, et de Freundlich. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption de colorant basique sur les matériaux argileux est un processus spontané et endothermique.

**Les mots clés :** Adsorption, Blue de méthylène, argile.

## الملخص :

تؤتي الامتزاز هي الطريقة الأكثر ملاءمة للخلص من المحلونات العضوية وغير العضوية. ويتكون عملنا من دراسة الخلص من صبغة الميثيلين الأزرق الموجبة من المواد الطينية المحضرة في المخبر. نركز على تأثير معاملات التشغيل على عملية الامتزاز، مثل وقت التماس 120 دقيقة ودرجة الحموضة 9.4 ودرجة الحرارة (25,40 و55 درجة). تم توضيح البيانات التجريبية باستخدام نموذج لانجمير وفروندليش. تشير البيانات الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها إلى أن امتزاز الصباغ الأسياس على المواد الطينية هي عملية تلقائية وماصة للحرارة.

**الكلمات المفتاحية :** امتصاص، أزرق الميثيلين، فخار.

## Abstract

The adsorption technique is the most favorable method for removing organic and inorganic pollutants. Our work involves studying the removal of the cationic dye methylene blue from clay materials prepared in the laboratory. We focus on the effect of operating parameters on the adsorption process, such as contact time 120 min, pH is 9.4 and temperature (25,40 And 55°C). Langmuir and Freundlich models have illustrated experimental data. The thermodynamic parameters obtained indicate that the adsorption of basic dyes on clay materials is a spontaneous and endothermic process.

**Keywords. :** Adsorption, Methylene Blue, clay.

### **INTRODUCTION GENERALE**

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

Chaque année, de grandes quantités d'eaux usées contaminées par divers colorants toxiques sont déversées dans les sources d'eau par diverses industries et constituent une menace pour les organismes aquatiques et la qualité de l'eau [1]. Aux concentrations habituelles rejetées, les colorants sont peu toxiques mais la coloration d'une eau occasionne une diminution de la pénétration de la lumière dans l'eau et une pollution visuelle [2]. Les colorants sont difficilement biodégradables et la coloration est visible pour de très faibles concentrations, parfois inférieures à 1 mg/L [3]. La coloration peut donner persister dans l'effluent après un traitement biologique, ce qui nécessite l'emploi d'un traitement tertiaire pour l'éliminer.

A titre exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier. Du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants [4]. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [5]. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix [6-8]. Le principe de base est le transfert de solutés nocifs de la phase liquide à la surface des adsorbants solides, grâce à des attractions intermoléculaires [9]. Différents matériaux ont été élaborés pour éliminer ces polluants, tels que charbon actif, polymère, sous-produits, zéolites et argiles [10]. Ces derniers sont de plus en plus utilisés grâce à leur abondance, faible coût et caractère inoffensif. [11]. Ces adsorbants ont généralement des avantages allant de l'économie à la

sécurité, en passant par la protection de l'environnement, et de la viabilité à la durabilité environnementale [12].

Le but de ce travail est l'utilisation des matériaux argileux comme adsorbants en vue de leur utilisation dans la décontamination des eaux résiduelles des polluants organiques tels que les colorants et leurs comparaisons avec d'adsorbant à l'état vierge.

*Cette thèse comprend trois chapitres :*

Le premier chapitre dresse un état de l'art des procédés conventionnels de traitement des effluents chargés des colorants sur divers supports naturels et, aussi consacré à la recherche bibliographique qui a été d'abord orienté vers l'étude comparée des caractéristiques physico-chimiques des biosorbants et des argiles dont dépendent les propriétés d'adsorption et les possibilités de mise en œuvre. Puis la performance de chaque catégorie d'argile issue des produits naturels a été évaluée par le biais d'un recensement des travaux relatifs à leur utilisation pour l'adsorption en phase aqueuse.

Le deuxième chapitre présente la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés, ainsi que les Procédures expérimentales mise en œuvre pour l'application de l'adsorption, Les capacités de cette technique ont été étudiées par la mise en contact de ces derniers principalement avec des solutions modèles. Les expériences ont été réalisées en système discontinu (batch).

Le troisième chapitre s'articule sur des résultats expérimentaux relatifs aux performances de ces nouveaux matériaux argileux réalisés en termes de capacité d'adsorption en fonction des conditions expérimentales imposées par la nature des supports et les solutions utilisées. La modélisation des résultats expérimentaux au moyen de divers modèles mathématiques a permis de dégager les paramètres utilisés pour comparer la performance des matériaux étudiés avec celles à l'état naturel.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail.

## Les références

- [1] M. Ahmad, R. T. Bachmann, M. A. Khan, R. G. Edyvean, U. Farooq, and M. M. Athar, « Dye removal using carbonized biomass, isotherm and kinetic studies, » *D. W. T.*, vol. 53, no. 8, pp. 2289-2298, 2015.
- [2] S. Belaid, « Fixation d'un colorant sur une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé, » *Mémoire Master Analyse Spectrale en Chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem*, 2014.
- [3] P. Waranusantigul, P. Pokethitiyook, M. Kruatrachue, and E. Upatham, « Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), » *Env. Pol.*, vol. 125, no. 3, pp. 385-392, 2003.
- [4] A. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, and A. Yaacoubi, « Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, » (in Fr), *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, no. 4, pp. 375-388, 2010.
- [5] H. Sadki, K. Ziat, and M. Saidi, « Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution), » *1. Mater. Env. Sci.*, vol. 5, pp. 2060-2065, 2014.
- [6] M. J. Ahmed and S. K. Dhedan, « Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, » *Fluid. Ph. Equilibria.*, vol. 317, pp. 9-14, 2012.
- [7] Z. E. A. Ghodbane, C. Ghorab, and G. Mecheri, « Etude cinétique de l'adsorption des colorants de synthèse sur un charbon actif, » 2020.
- [8] B. Boubidi, M. Chibane, and A. Bendada, « Adsorption D'un Colorant (Bleu De Methylene) En Solution A Queuse, Sur Des Bioadsorbants Issus De Déchets Agricoles (Ecorces D'orange-Noyaux De Dattes), » 2021.
- [9] F. Moyo, R. Tandlich, B. Wilhelmi, S. Balaz, Sorption of hydrophobic organic Compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions, A Mini-Review, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 11 (2014) 5020–5048.

[10] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants From wastewater, *J. Environ. Manag.* 113 (2012) 170–183.

[11] Z. Zeng, J.Q. Jiang, Effects of the type and structure of modified clays on adsorption Performance, *Int. J. Environ. Stud.* 62 (2005) 403–414.

[12] F. Moyo, R. Tandlich, B. Wilhelmi, S. Balaz, Sorption of hydrophobic organic Compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions, A Mini-Review, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* 11 (2014) 5020–5048.

## **I. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons le contexte dans lequel est effectué ce travail, décrivant la demande en termes de dépollution apparue à la suite de l'adoption de lois et de règlements nationaux et internationaux. Une discussion sur le phénomène de l'adsorption est nécessaire pour faire apparaître son utilité quant à la dépollution qui se fait grâce à la fabrication des matériaux par l'utilisation des ressources naturelles telle que les argiles, que nous présentons en citant leur utilisation, leur composition et structure qui reflète leur efficacité quant à la dépollution des effluents.

### **I.1. Dépollution d'effluents**

#### **I.1.1. Généralités**

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination des substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration des polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants [I.1].

#### **I.1.2. Décontamination d'effluents par adsorption**

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer l'élimination des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption (exprimée en quantité adsorbée par masse d'adsorbant) ou les coûts de préparation ou d'utilisation d'adsorbant sont nettement moindre.

Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à améliorer ces adsorbants ou à combiner entre eux créant des propriétés physiques et chimiques originales de façon à obtenir des matériaux multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants à partir de biomatériaux largement disponible est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de dépollution.



## **I.2. Le phénomène d'adsorption**

### **I.2.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption (à ne pas confondre avec l'absorption) est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et encore si la taille des grains est d'autant plus faible. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface [I.1].

### **I.2.2. Importance de l'adsorption**

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline.

### **I.2.3. Modes d'adsorption**

L'adsorption ne se limite pas sur les surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...). La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La résistance qu'elle oppose est une mesure de tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle [I.2]. Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorption telle la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : physique et chimique.

#### **I.2.3.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mole du type : forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est

obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température [I.2].

L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés avec les solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments.

### I.2.3.2. Adsorption chimique

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mole). On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption qui s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire [I.3]. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique.

### I.2.4. Modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite:

**I.2.4.1. Modèle de Freundlich** : Qui relie la pseudo-concentration de la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide [I.4]. Ce modèle est facilement applicable; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux [I.5].

**I.2.4.2. Modèle de Langmuir** : Il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales [I.6]. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont :

- \* Tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité.
- \* Il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins.
- \* L'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat –adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures.
- \* L'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption [I.7].

**I.2.4.3. Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) :** Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

- \* La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- \* La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- \* A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini [I.8].

### I.3. Les argiles

#### I.3.1. Généralités

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- i) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- ii) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [I.9].

#### I.3.2. Les argiles cationiques

L'argile est une matière première [I.10], composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [I.11]. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique [I.12].

Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$ ) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice.

### **I.3.3. Classification des argiles**

Les travaux de l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants :

- Type de feuillets 2 :1 ou 1:1.
- Charge globale de feuillets.
- Nature des cations inter foliaires [**I.13, I.14**].

Il existe différentes classifications des argiles :

- La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet [**I.13, I.15**].
- La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllo silicates 2 :1. Cette classification est déduite des travaux de Mckenzie (1975) et Brindley (1996) [**I.13**].

Les phyllo silicates se divisent en trois grandes familles :

#### **I.3.3.1. la famille de type T/O**

Chaque feuillet présente une couche T associée à une couche O. L'association des deux couches est assurée par la mise en commun des atomes d'oxygènes des tétraèdres de la couche T et des octaèdres de la couche O. Les espaces hexagonaux délimités par 6 tétraèdres voisins permettent l'insertion des groupes OH- des octaèdres. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes.

#### **I.3.3.2. la famille de type T/O/T**

Les feuillets sont constitués par la condensation d'un plan d'octaèdre avec deux plans de tétraèdres.

#### **I.3.3.3. la famille de type T/O/T/O**

Elles sont formées par un empilement de feuillets de type T/O/T alternant avec des couches octaédriques [**I.16**].

**I.3.4.L'activation des argiles**

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activités, tels la fabrication de médicaments, le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques. L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique [I.17]. En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique. En faite, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace inter foliaire sont remplacés par les ions  $H^+$ .
- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- iii) Augmentation de la surface spécifique.

## **I.4. Les colorants**

### **I.4.1. Introduction**

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [I.18].

### **I.4.2. Définition des colorants**

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène ... etc.).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [I.19].

**I.4.2.1. Chromophores :** Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

**I.4.2.2. Auxochromes :** Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  et l'intensité du maximum d'absorption.

### **I.4.3. Classification des colorants**

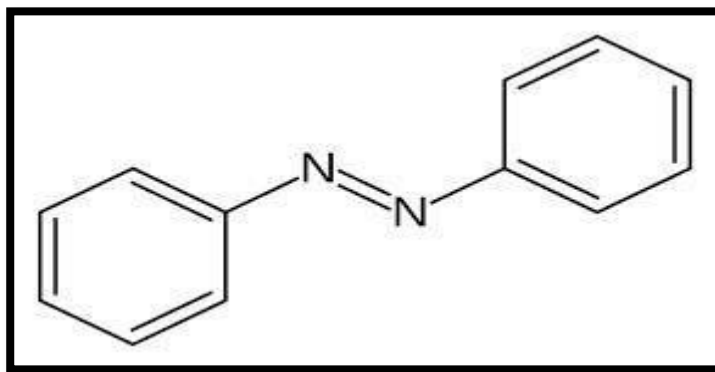
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur la structure chimique des colorants et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuirs, matières plastiques, ... etc) [I.20].

### I.4.3.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe Chromophore.

#### I.4.3.1.1. Colorants azoïques

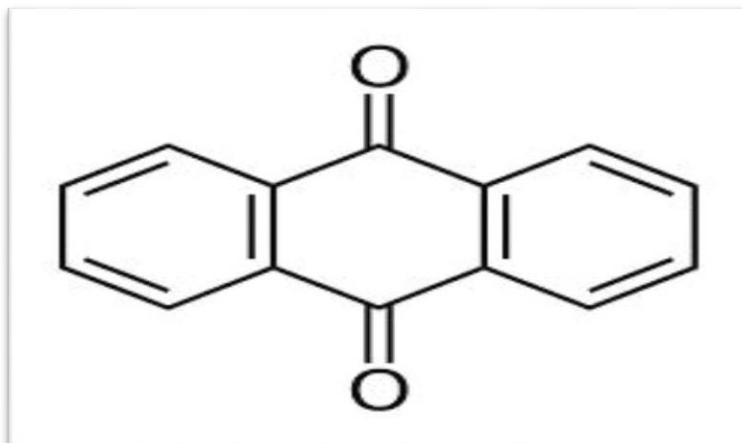
Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et Dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, On distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (**figure I.1**) [I.21].



**Figure I.1** : Formule chimique d'azoïque. [I.21].

#### I.4.3.1.2. Colorants anthraquinoniques

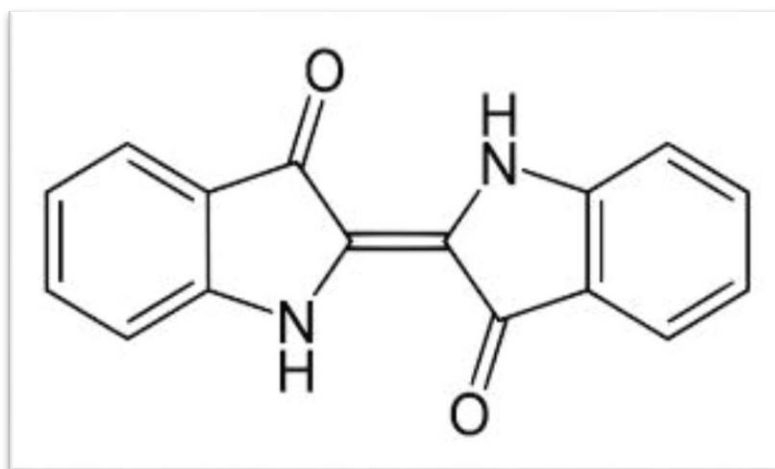
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (**figure I.2**) [I.22].



**Figure I.2 :** Formule chimique d'anthraquinone [I.22].

#### I.4.3.1.3. Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes 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 (**figure I.3**) [I.23].



**Figure I.3:** Formule chimique d'indigoïde [I.23].

#### I.4.3.2. Classification tinctoriale

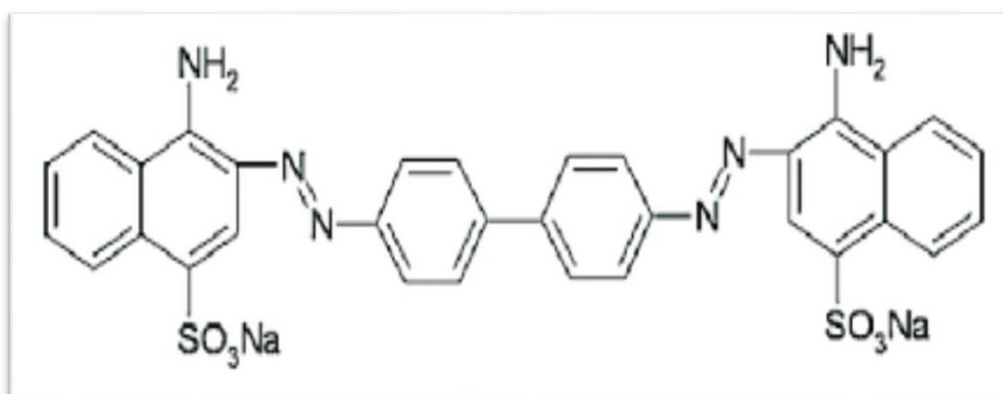
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, Le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la Solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la Nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du



Type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories Tinctoriales définies cette fois par les autochromes [I.24][I.25].

#### I.4.3.2.1. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi Dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques Fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorantfibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les Groupements amino des fibres textiles [I.26] et sa formulation représente dans la **figure (I.4)**.



**Figure I.4:** Formule développée du rouge Congo [I.26].

#### I.4.4. La toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites [I.27].

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ou il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de cationique sont les plus toxiques, bien qu'ils soient très toxiques, il est difficile d'évaluer leur comportement dans les eaux naturelles. On peut s'attendre

à ce que les colorants cationiques s'adsorbent fortement dans les sédiments, ce qui réduira leurs effets toxiques [I.28].

#### **I.4.5.L'utilisation des colorants**

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des Produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme :

Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [I.29][I.28][I.27].

#### **I.4.6.Traitement des colorants**

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de Colorants sont perdus par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer, Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, Conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des Différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution.

Insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de Traitement physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide – liquide. Les Techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les Industries textiles d'après [I.30]. se divisent en trois types :

##### **I.4.6.1.Physique :**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

##### **I.4.6.2.Chimique :**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- Méthode complexi-métrique.

- Résine échangeuse d'ions.

**I.4.6.3. Biologique :**

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans Les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs Dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

## Références bibliographiques du chapitre I

[I.1] F. Nemchi, Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines, Thèse de doctorat, Université abelhamid Ibn badis mostaganem (2012).

[I.2] Encyclopedia. Universalis France S.A, Tout droits de propriété intellectuelle réservés (1999).

[I.3] J. Fripiat, J. Chaudisson, A. Jelli, « Chimie physique des phénomènes de surfaces », Masson, Paris, (1971).

[I.4] H. Freundlich, Colloid and capillary chemistry english translation of 3rd German ed, Methuen, London, (1926).

[I.5] R. J. Umpleby, S. C. Baxter, M. Bode, J. K. Jr. Berch, R. N. Shah, K. D. Shimizu, Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. *Analytica Chimica Acta*. 435: 35 - 42. (2001).

[I.6] I. Langmuir, *Journal of American Chemistry Society*, 40: 1361 (1918).

[I.7] J. Avom, J. K. Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale *African Journal of Science and Technology* 2 : 2, 1 – 7. (2001).

[I.8] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *Journal of American Chemistry Society*.60: 309. (1938).

[I.9] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.

[I.10] S. Cailler, S. Henin, M. Pautureau, *Minéralogie des argiles*, 1.structure et propriétés physico-chimique, 2<sup>ème</sup> édition, (1982). P11

[I.11] Omar. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).

[I.12] Daniel. Tessier, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation, (1984). P33-34.

[I.13] Nevila. Jozj, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation étude « Multiechelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse doctorat, université d'Orléans (2003).

[I.14] S. Cailler, S. Henin, M. Pautureau, minéralogie des argiles, 2.classification et nomenclature, 2éme édition, (1982). P 11,29.

[I.15] Adel. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères, thèse doctorat, université de Louis Pasteur - Strasbourg (2006).

[I.16] Mokhtar. Boutahala, Etude physico-chimique d'une montmorillonite échangée application à la conduction ionique, thèse magister, université FA Sétif (1992).

[I.17] Z. Dali, Y. H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, C. R. Chimie 9 (2006) 1295-1300.

[I.18] L. Boumeziren, D. Boubekour, « adsorption des colorants par les résines fonctionnalisées ». Mémoire de master en génie chimique, université de Bejaia, (2018).

[I.19] Chouat M. laaboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif.

[I.20] C. Bouasla, "Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancés," Annaba, 2012.

[I.21] D. R. Merouani. « Traitement de colorants azoïques et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée ». Thèse de doctorat, Université Abderrahmane Ibn Badis, Mostaganem (2011).

[I.22] Fatima Zahra. Saidi, (2013), Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Université Abou BakrBelkaid – Tlemcen.

[I.23] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse». Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (2016).

[I.24] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24, 3 (2011) 209-238.

[I.25] Bousnoubra. Ibtissem, Mémoire de Magister en chimie analytique et physique), Etude comparative de la photo dégradation du vert de Méthyle par Divers procédés photochimiques

en milieu aqueux, Université Mentouri- Constantine, 08/12/2010, p(5,6).

**[I.26]** L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.

[I.27] 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 TiO<sub>2</sub>, thèse de doctorat, université costantine 1, 2014.

[I.28] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dridic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.

[I.29] A. Reffas. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 5/12/2010.

[I.30] Ho Y. S. and Mckay, G.2000 « The kinetic of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research, 34, 735-742 ».

## II.Introduction

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de modifier des matériaux argileux. Les propriétés d'adsorption de ces matériaux ont été d'abord vérifiées à l'état vierge, broyées et pulvérisées.

### II.1. Application à l'adsorption

#### II.1.1.Substance organique étudiée

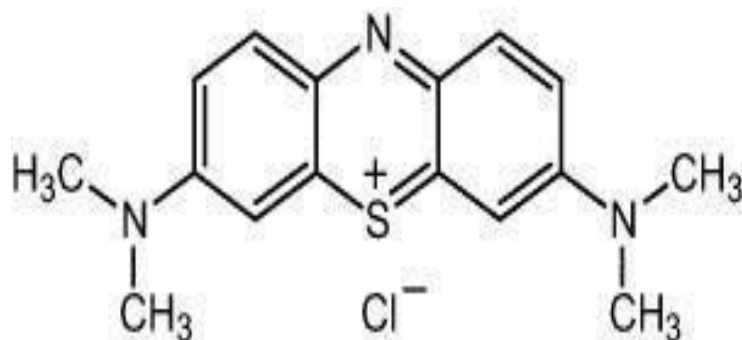
Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrant à la biodégradation [II.1].

L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tel le bleu de méthylène (cationique) qui sont utilisé dans cette étude.

### II.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique de nom en nomenclature systématique 3,7-bis-phenazathionium, ses caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau II.1**.



**Figure II.1:** Formule chimique de bleu de méthylène [II.1].



**Tableau.II.1** : Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène.

<b>Propriétés</b>	<b>bleu de méthylène</b>
<b>Synonymes</b>	Chlorure de méthylthionium ou thiazine
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	319,85
<b>Aspect</b>	Un sel vert foncé qui donne une solution bleue dans l'eau

### II.3. Protocole expérimental d'adsorption

Les paramètres d'adsorption des argiles étudiés ont été déterminés ; en étudiant l'adsorption sur ces argiles du colorant bleu de méthylène en fonction du temps, de la dose de l'adsorbant, et de pH [II.2][II.3].

#### II.3.1. Etude la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du matériau modifier est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du l'argile par unité de solution traitée. Un volume de 20 mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 20 mg des argile étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après la centrifugation, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

#### II.3.2. Etude de l'effet du pH

Beaucoup d'études [II.4][II.5]. Indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les argiles brut et modifié effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 pour les substances inorganiques. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés.

## II.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non [II.6].

### II.4.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_{eq}$  (exprimée en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \dots\dots\dots (\text{eq II.1})$$

où  $C_0$  : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$V$  : volume d'adsorbat (L).

Dans cette partie, on étudie les isothermes d'adsorption d'une substance sur les argiles proposées. Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (0.02g) d'argile qui est mise en contact avec 20 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Puis le filtrat est analysé et la quantité  $q_e$  calculée selon l'équation citée ci-dessus.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0,90. Nous nous intéresserons

particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par l'argile qui nous avons modifié.

## **II.5. Cinétiques d'adsorption**

Les cinétiques d'adsorption de substance organique étudiée sur les deux argiles modifiées ainsi que sur l'argile brute ont été déterminées.

### **II.5.1. Protocole expérimental**

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption de substances organique, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes. Un volume de 20 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (10, 15, 20, 30, 60, 120, 180 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

## **II.6. Influence de la température**

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du colorant nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$ ).

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [II.7][II.8]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les argiles, des flacons contenant 20 mL de solution de concentration connue du colorant cationique auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 40 et 55°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

## Références du Chapitre II

- [II.1] C.Yongqian « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghai 200092, China, (2005).
- [II.2] Catalogue des normes antipollution, Manuel sur l'environnement ; Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets de l'environnement, Volume 2, Ed. Viewg. (1996).
- [II.3] Kifuani K.M., Mukana W. M., Ndelo D. P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. Rev. Cong. Sci. Nuc.18, ½, 135 – 144. (2002).
- [II.4] Avom. J, Mbadcam J. Ketcha, Matip M.RL et Gertmain P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. African Journal of Science and Technology, 2, 2, 1 – 7. (2001).
- [II.5] Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1999).
- [II.6] F. Nemchi, Elimination des polluants organiques et inorganiques par des algues marines, Thèse de doctorat, Université abelhamid Ibn badis mostaganem (2012).
- [II.7] Hinderso, H. Ismadji, S. Wicaksana, F. Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. Journal of Chemical Engineering Data, 46: 788-791. (2001).
- [II.8] I. A.W. Tan, A. L. Ahmad, B.H. Hameed\*. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Hazardous Materials 154; 337–346. (2008).

## **Etude expérimentale sur la synthèse des Matériaux Argileux**

### **III. Introduction**

Des échantillons d'argile naturelle, ont été utilisés comme adsorbant pour l'élimination d'un colorant cationique. La préparation de l'argile brute (B) s'est limitée à l'élimination de matière organique pour concentrer les minerais d'argile et améliorer leurs propriétés de sorption. Les matières d'argile originales et modifiée par des méthodes physico-chimique, les matériaux synthétisés nommé TH, KN.

#### **III.1. Application à l'adsorption**

##### **III.1.1. Etalonnage de la solution**

L'expérience consiste à préparer d'abord une solution mère (SM) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

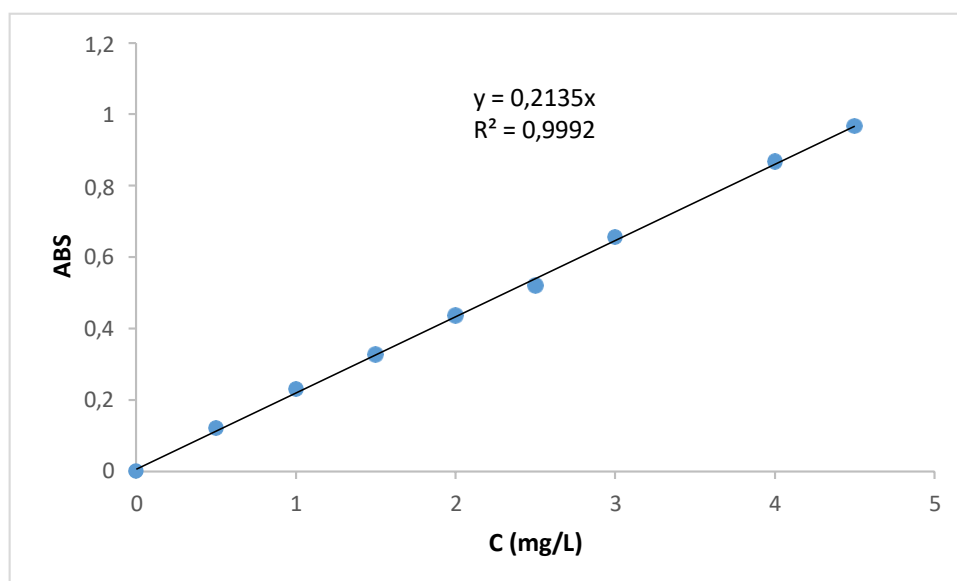
###### **III.1.1.1. Préparation de la solution mère (SM)**

Une solution mère est préparée en dissolvant 100 mg de Bleu de méthylène BM dans de l'eau distillée dans une fiole de 1000 mL, ce qui correspond à une concentration de 100 mg/L.

###### **III.1.1.2. Préparation des solutions filles**

À partir de la solution mère (SM) des échantillons étalons avec des concentrations allant de 1 à 5 mg/L ont été préparés. Chaque échantillon étalon a été analysé dans la plage visible à une longueur d'onde de 665 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La longueur d'onde de 665 nm a été déterminée par balayage. Les résultats obtenus sont illustrés graphiquement dans **la figure**

### **III.1.**

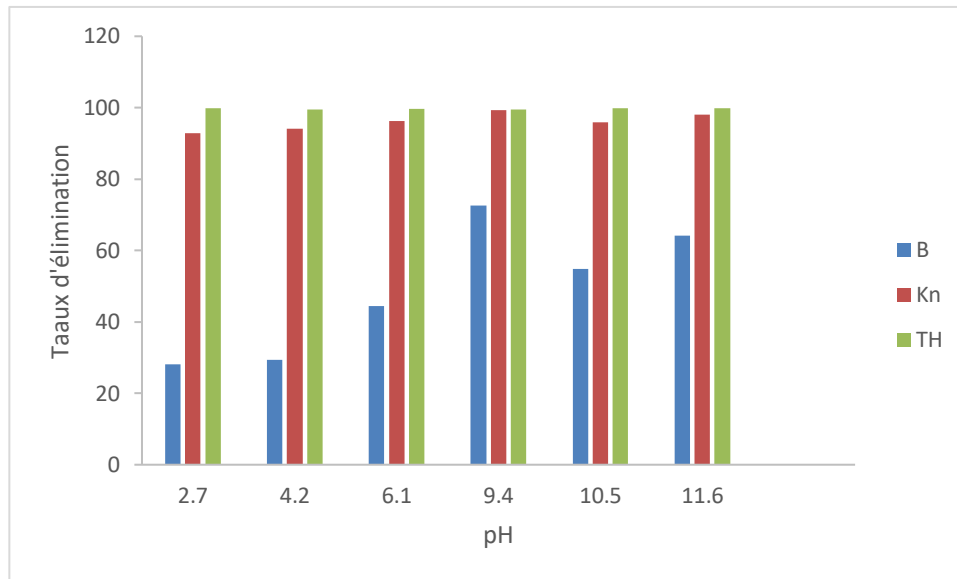


**Figure III.1:** Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène.

On observe que la courbe est une droite, avec un coefficient de détermination  $R^2$  de 0,99, ce qui suggère un ajustement linéaire satisfaisant. Selon l'équation de la droite, l'absorbance  $A$  est liée à la concentration du colorant bleu de méthylène :  $A = 0.213 * C$ . La concentration d'une solution inconnue du colorant bleu de méthylène sera calculée en utilisant cette équation.

### III.2. 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: 2, 4, 6, 9, 10, 11. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.02 g de l'argile brute à 20 ml de la solution du BM de concentration  $80 \text{ mg L}^{-1}$ . 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 III.2** met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.



**Figure III.2 :** Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène.

D'après la figure III.2 on constate que meilleur taux d'élimination est obtenu d'une manière générale à pH basique pour les deux matériaux modifier et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 9.4 ; dans le cas de l'argile à l'état brut le taux d'élimination reste constante quel que soit le pH de la solution. En peu conclure qu'il y a une interaction électrostatique du a la charge positive de polluant qui est le colorant cationique BM et la charge négative des matériaux étudiés.

### III.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre l'adsorbat 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 contacte [III.1][ III.2].les résultats sont représentédans la figure [III.3][III.4][III.5].

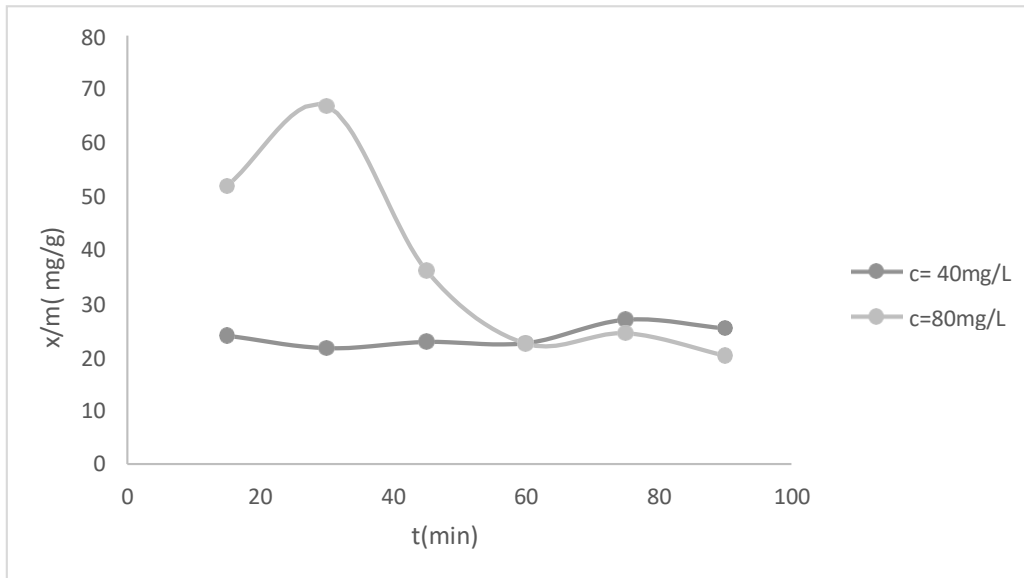
#### III.3.1. Modèle de cinétique

##### III.3.1.1.Modèle de pseudo premier ordre

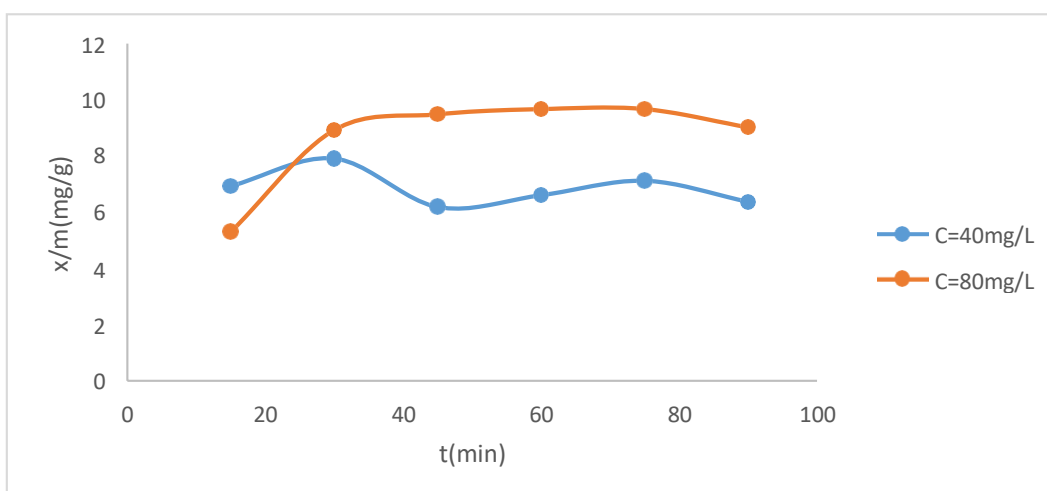
Afin d'identifier la nature de la cinétique nous avons étudié deux modèles cinétique : modèle de pseudo premier ordre, modèle de pseudo second ordre.

Pour cela, dans une série de bécher on introduit 0.02g de l'argile et avec 20ml de solution bleu de méthylène de différentes concentration l'ensemble est agité pendant 15, 30, 45, 60, 75, 90 minute puis centrifugé est après analysé par spectrophotomètre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau **III.1**et représenté graphiquement sur les figures **III.6** et **III.7**.

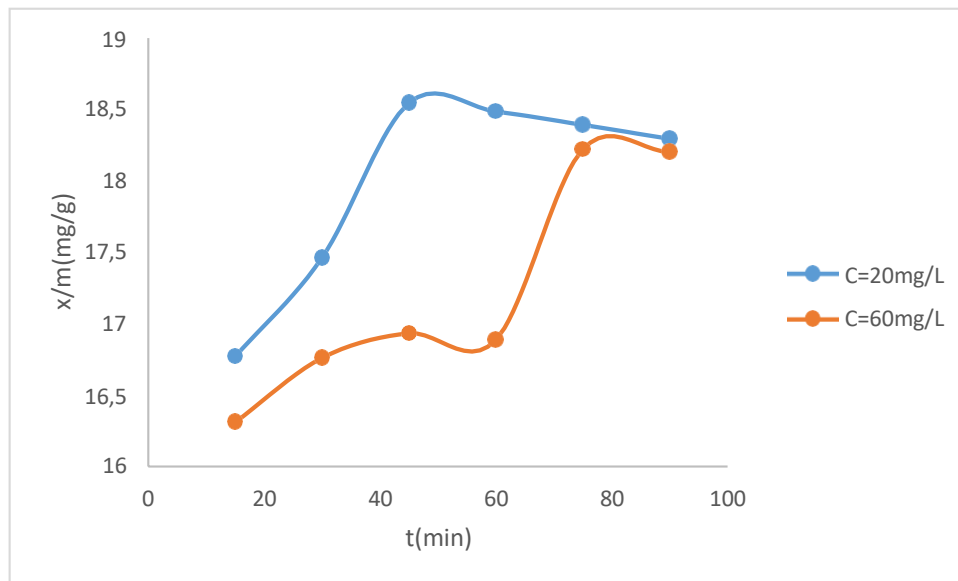


**Figure III.3** : Evolution de la quantité adsorbée de BM par KN en fonction du temps, et la concentration



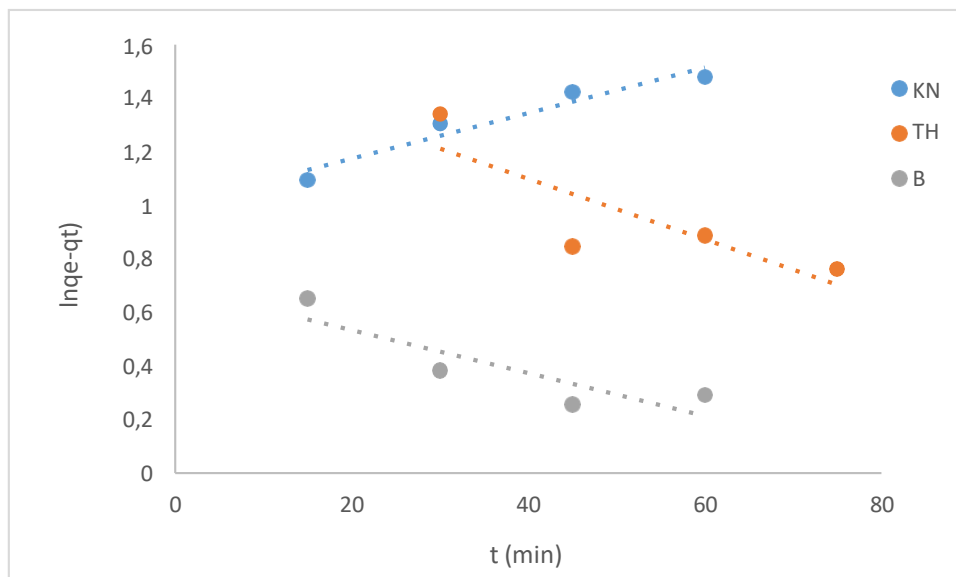
**Figure III.4** : Evolution de la quantité adsorbée de BM par TH en fonction du temps, et la concentration



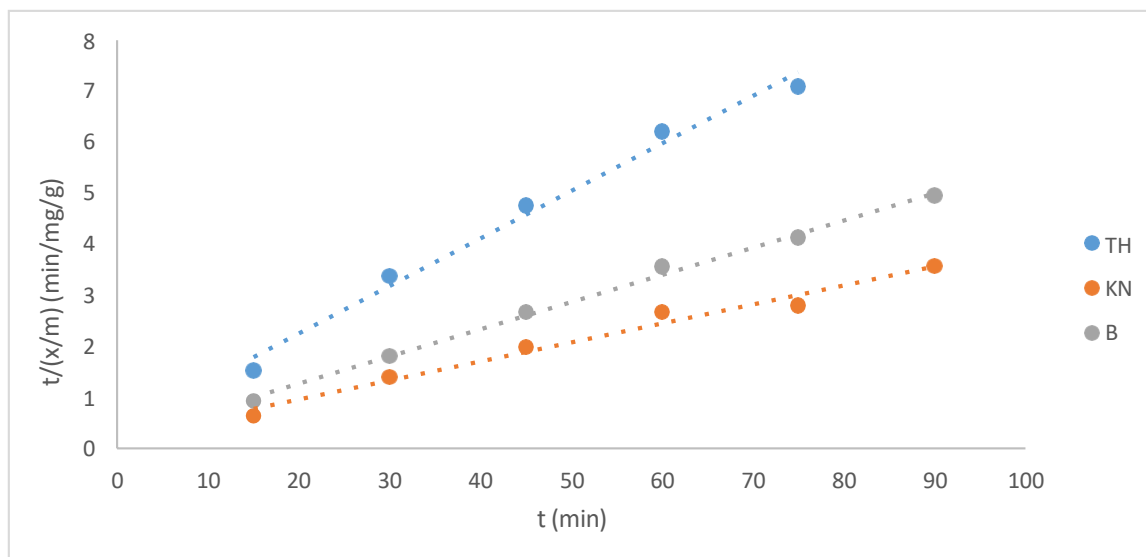


**Figure III.5 :** Evolution de la quantité adsorbée de BM par B en fonction du temps, et la concentration

D'après les figures [III.3, III. 4, III.5] on constate que l'adsorption BM n'est pas important dans les premier temps les courbes tendent par la suite vers un palier l'équilibre est atteint à l'issue de 30min de contacte pour KN, TH et 40 min pour le matériau à l'état brute.



**Figure III.6 :** Modèle cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre.



**Figure III.7 :** Modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo second ordre.

**Tableau III.1.**Résultat de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

C0 (mg/L)	KN	TH	B
<b>Qexp (mg/g)</b>	25.30	9.02	18.24
Pseudo 1 <sup>ère</sup> ordre			
<b>K<sub>1</sub></b>	0.0085	0.008	0.008
<b>Q calculé (mg/g)</b>	117.64	90.90	125
<b>R<sup>2</sup></b>	0.929	0.709	0.757
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre			
<b>K<sub>1</sub></b>	0.037	0.093	0.053
<b>Q calculé (mg/g)</b>	27.02	10.75	18.86
<b>R<sup>2</sup></b>	0.977	0.986	0.996

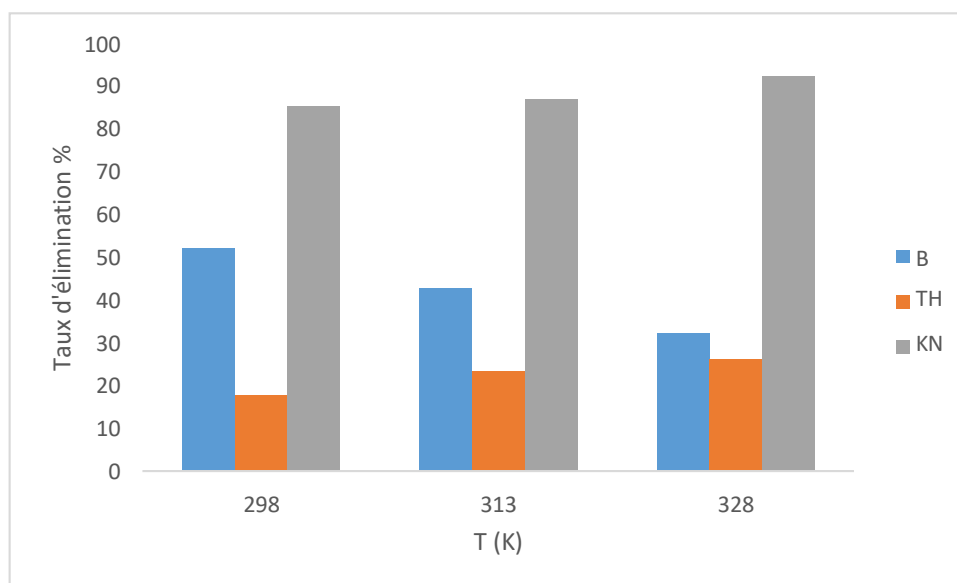
Dans ces résultats, on note que l'application du modèle de pseudo premier ordre donne un faible coefficient de détermination ( $R^2$ ) pour l'adsorption du colorant et la quantité fixe par gramme de l'adsorbant calculé ne correspond pas à ce qui a été trouvé expérimentalement. Par conséquent, l'adsorption du bleu de méthylène par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo premier ordre ; par contre le coefficient de détermination  $R^2$  de pseudo de second ordre

est très élevé, allant de 0.97 et 0.98 ; les quantités adsorbées calculées sont presque égales à celles trouvées expérimentalement.

On peut conclure que l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brut et modifier suit bien le modèle pseudo seconde ordre.

#### III.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par les matériaux des flacons contenant 20 mL de solutions de bleu de méthylène de concentrations et de pH connus ont été préparés. À chaque flacon, nous avons ajouté 0,02 g de matériau. Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de régler la température à 25, 40 et 55°C respectivement, les échantillons ont été agités, puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie.



**Figure III.8** : Evolution du taux d'élimination en fonction de la température.

D'après la figure **III.8** on constate que le taux d'élimination du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la température pour les deux matériaux brute et le modifier (B, TH), par contre on a une diminution du taux d'élimination du colorant avec diminution de la température pour le matériau traité KN. Pour confirmer ces résultats on a calculé les paramètres thermodynamique.

### III.5. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ).

La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [III.3].

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

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R).....(eq III.1)$$

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H$ : Enthalpie (kJ/mole)

$\Delta S$ : Entropie (kJ/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e.....(eq III.2)$$

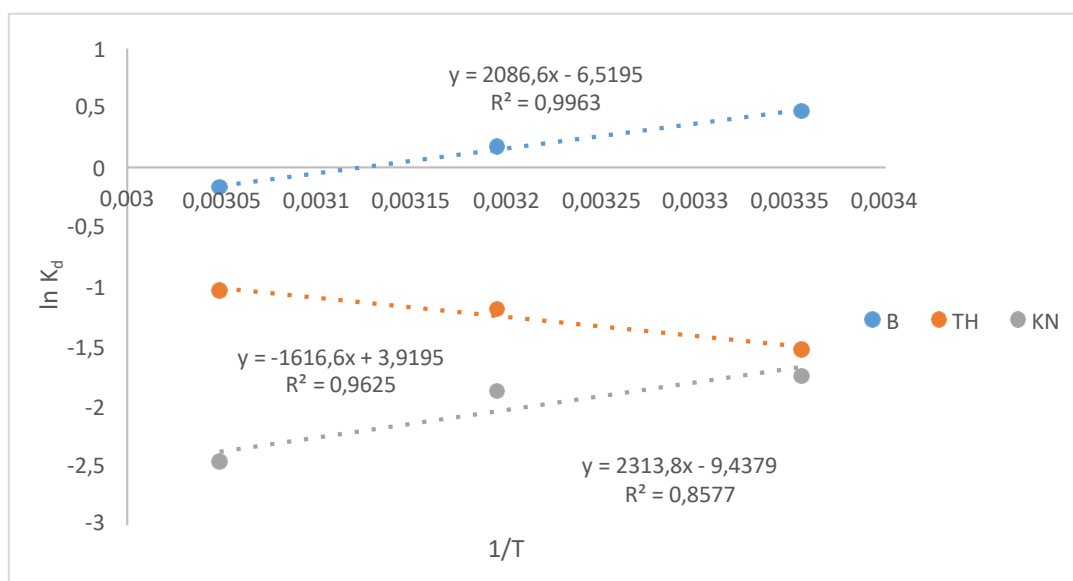
Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température.

L'enthalpie standard,  $\Delta H$ , et l'entropie standard,  $\Delta S$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$  :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S.....(eq III.3)$$

Les tracés de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , sur la figure III.9 :



**Figure III.9 :** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$

**Tableau III.2 :** Grandeurs thermodynamiques relatives au bleu de méthylène.

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole K)	$\Delta G$ (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>B</b>	17.34	-0,054	-1.16	-0,44	-0.46
<b>TH</b>	-13.44	0,032	-3.79	-3,09	-2,83
<b>KN</b>	19.23	-0,078	-4,34	-4.88	-6.73

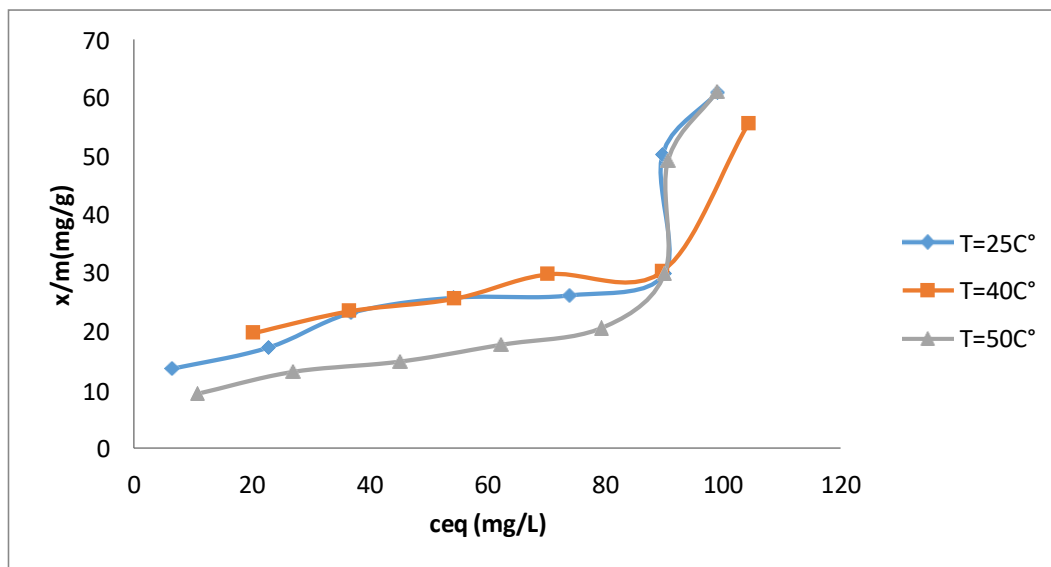
L'analyse de paramètre de thermodynamique montre que la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H$  pour les argiles confirme que l'adsorption du bleu de méthylène suit un processus endothermique pour les deux matériaux B et KN ; le cas TH dû au processus exothermique. Les

valeurs de  $\Delta H$  entre 0 et 20 kJ/mol suggèrent que l'adsorption du colorant peut fonctionner principalement par adsorption physique [III.4].

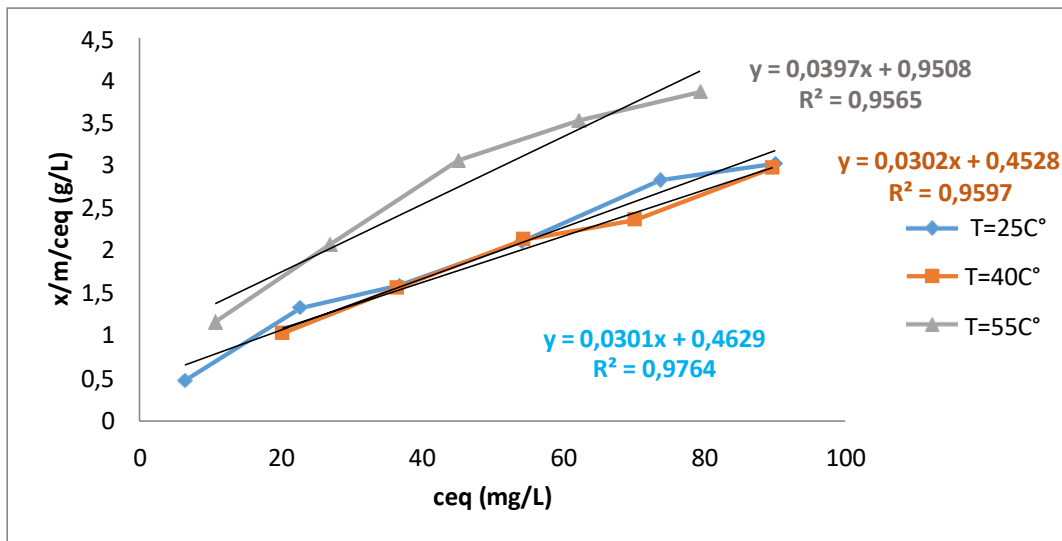
La valeur négative de  $\Delta G$  pour les argiles B, TH et KN indique que l'adsorption du colorant est spontanée et favorable à toutes les températures.

### III.6. Isotherme d'adsorption

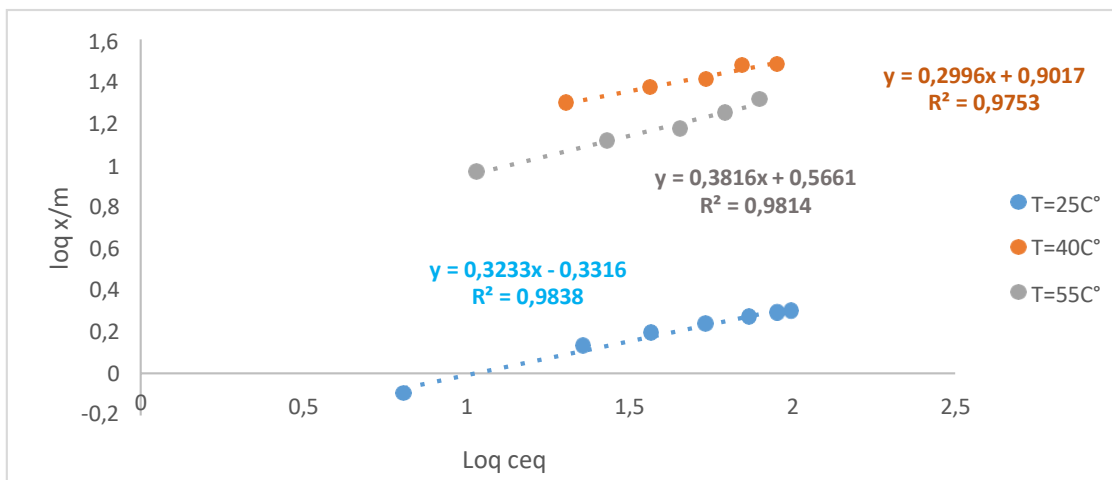
Les isothermes d'adsorption de Bleu de méthylène (BM) à des températures 25,40, 55°C, par notre matériau, sont représentées sur la figure III.7 en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg .g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité de BM restante en solution, à l'équilibre,  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>). 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 [III.5]. en quatre principales classes, pour les solutions diluées.



**Figure III.10** : isotherme d'adsorption du bleu du méthylène sur TH



**Figure III.11 :** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur TH



**Figure III.12 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur TH

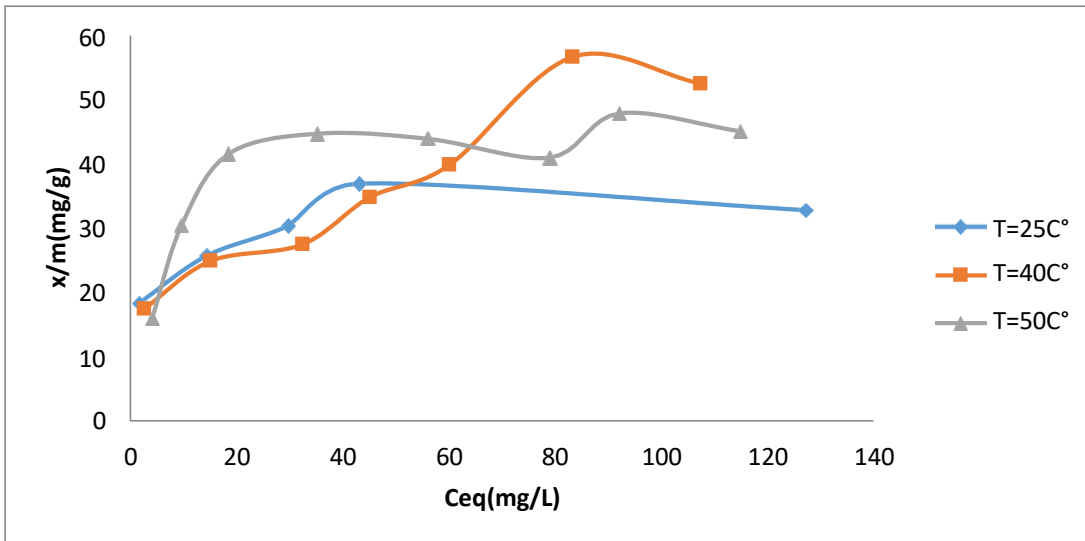


Figure III.13 : isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur KN

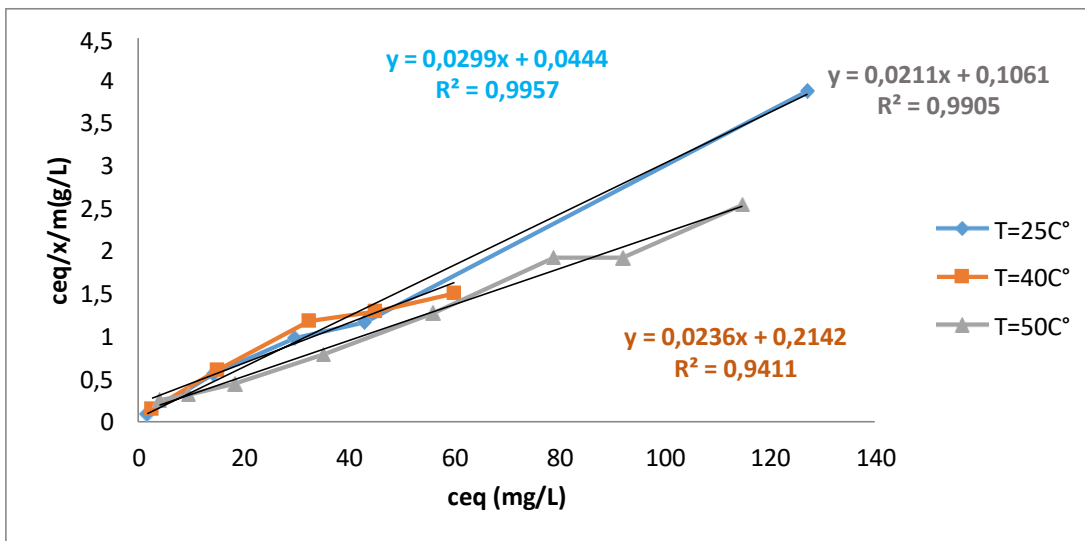
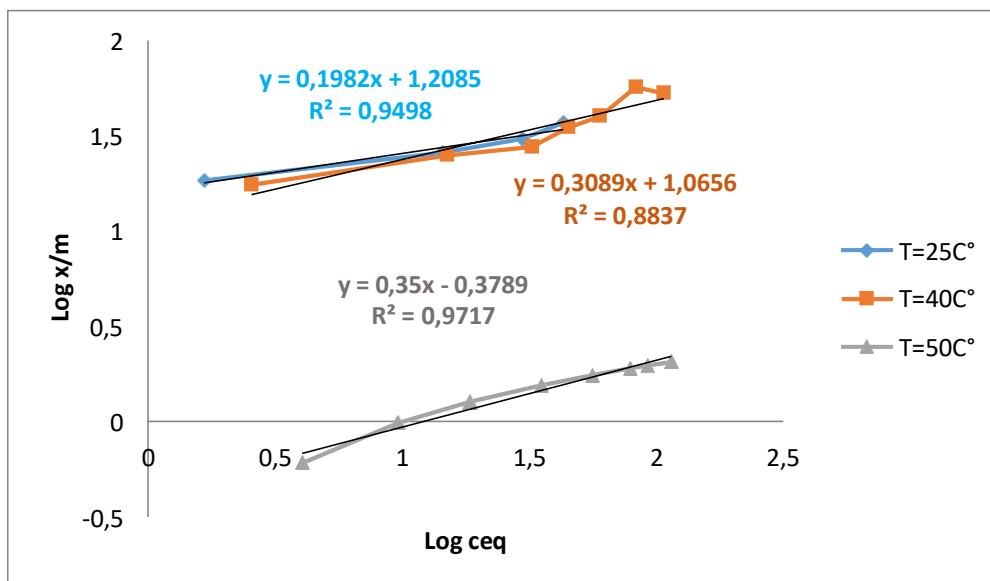
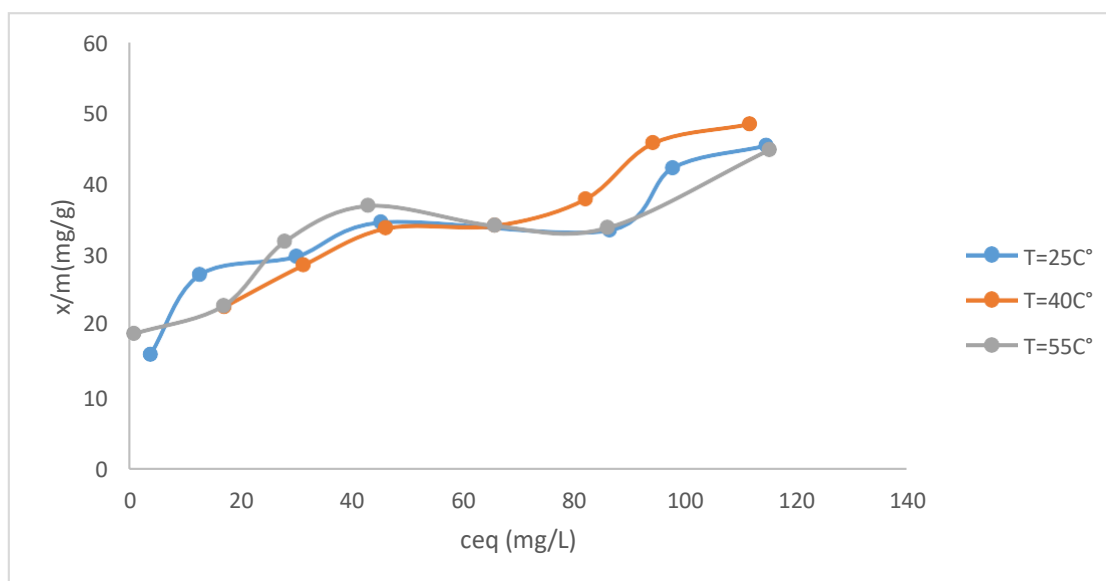


Figure III.14 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur KN

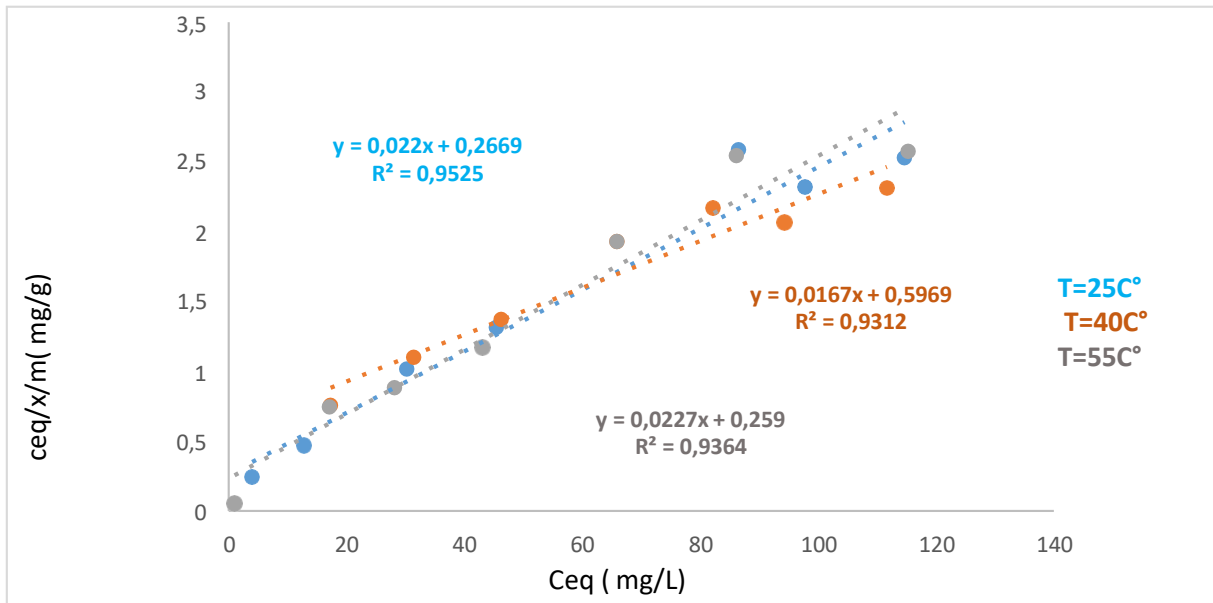




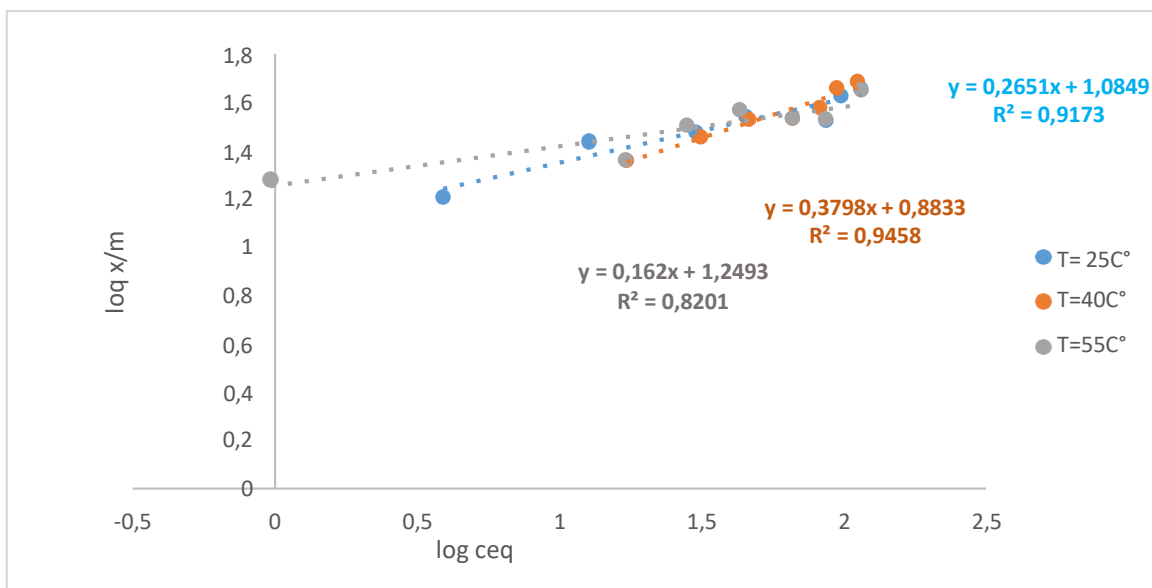
**Figure III.15 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur KN.



**Figure III.16 :** isotherme d'adsorption du Bleu de méthylène sur B



**Figure III.17 :** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BM sur B



**Figure III.18 :** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BM sur B

**Tableau III.3** : les modèles des isothermes d'adsorption pour KN, TH, B.

Les adsorbants	Langmuir			Freundlich		
	b	$K_L$	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$
KN	33.44	0.04	0.99	2.85	0.37	0.97
TH	33.22	0.46	0.97	3.05	0.33	0.98
B	45.45	0.26	0.95	2.63	0.88	0.94

Les résultats expérimentaux présentés dans les figures ci-dessus montrent que le coefficient de détermination  $R^2$  du modèle de Freundlich pour l'argile modifier TH est plus élevé que celui de Langmuir ( $R^2=0.97$ ) ainsi que  $n>1$  indiquent une adsorption favorable avec une capacité d'adsorption 60mg/g.

Dans le cas des deux matériaux B et le KN le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'adsorbant étudié KN et B, avec un coefficient de détermination  $R^2=0.99$  et une capacité d'adsorption 52.55 et 45.04 mg/g successivement.

### Références Chapitre III

[III.1] Boual, K. « Adsorption de la margine par l'argile sodée et calcique effluents industriels ».Mémoire de magister. Université Djilali Liabes. Sidi bel Abbes. Algérie .2016 .

[III.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.

[III.3] E. Lima, A. Hosseini-Bandegharaei, J. Moreno-Piraján, I. Anastopoulos, A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. J Mol Liq. 273 (2019) 425–434.

[III.4] Bahnes, zohra « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif » Thèse doctorat l'université de 26 septembre, Mostaganem 2018.

[III.5] 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.

La problématique de l'élimination des polluants organiques est d'une actualité cruciale. Le défi est de développer des technologies visant à réduire les coûts, d'une part et à minimiser la production et le rejet des déchets solides d'autre part et mettant en œuvre des ressources locales afin de réduire les coûts de fonctionnement des systèmes et/ou infrastructures mise en œuvre, tout en garantissant leur pérennité.

L'effet des facteurs expérimentaux a été étudié en utilisant la technique d'adsorption en batch. D'après cette étude, nous avons constaté que l'argile à son état naturel est efficace pour éliminer le colorant à partir d'une solution aqueuse. Cette efficacité a été amplifiée suite à l'utilisation des matériaux synthétisée au laboratoire à base de l'argile brut.

L'étude des isothermes d'adsorption nous a mené à considérer le modèle de Freundlich comme le plus approprié pour décrire ce phénomène d'adsorption en se basant sur des coefficients de détermination élevés (0.99).

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de bleu de méthylène par les deux adsorbants (B et KN) sélectionnés était un phénomène spontané et de nature endothermique et l'exothermique pour le matériau modifier TH.

L'étude cinétique de l'Adsorption du colorant sur l'Argile brute et modifié montre que le processus d'Adsorption n'est pas important au premier minute, la quantité Adsorbée du colorant est atteint pendant les trente minutes et que le mécanisme d'Adsorption est décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre.

Finalement, il est souhaitable d'appliquer ces matériaux synthétisés à d'autres substances polluantes afin de valoriser d'avantages dans la lutte contre la pollution de l'environnement.