



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

Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق

Département of Process Engineering



N° d'ordre : M2 ...../GPE/2022

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

### ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR UN MATERIAU ARGILEUX

Présenté par :

1. M<sup>me</sup> ABDALLAH BEN SELLOUA MIMOUNA
2. M<sup>me</sup> AZROUG WAHIBA

Présidente : BESSAHA Fatiha

Grade MCA

U - Mostaganem

Examinatrice : MAHREZ Nouria

Grade MCA

U - Mostaganem

Encadrante : ZIANE Samira

Grade MCA

U - Mostaganem

Année Universitaire : 2021 / 2022

## Remerciements

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

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

Nous sommes particulièrement honorées par la présence de mademoiselle **BESSAÏA Fatima** Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire.

Nous remercions également les membres du jury à Mme **MAHREZ Nouria** Maître de conférences à l'Université de Mostaganem qui nous ferons l'honneur de juger, et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

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

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

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

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

Abdallah ben salloua Mimouna & Azroug Wahiba

## Dédicaces

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, ma mère et mon père, et mon mari*

*pour leur*

*Patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A mes sœurs et mon frère*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

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

*Abdallah ben salloua Mimouna & Azroug Wahiba*

# SOMMAIRE

		Page
	INTRODUCTION GENERALE	01
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	02
	RESUME	02
	<b>CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE</b>	03
I.1	ARGILES	04
I.1.1	GENERALITE SUR LES ARGILES	04
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
	Groupe minéraux inter-stratifiés	06
I.1.4	LA BENTONITE	07
I.1.4.1	PROPRIETE DE LA BENTONITE	07
I.1.5	MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITE	08
I.2	LES COLORANTS	09
I.2.1	GENERALITES	09
I.2.2	CLASSIFICATION DES COLORANTS	09
A	CLASSIFICATION CHIMIQUE	10
a	Les colorants azoïques	10
b	Les colorants anthraquinoniques	10
c	Les colorants triphénylméthanes	10
d	Les colorants indigoïdes	11
e	Les colorants nitrés et nitrosés	11
f	Les colorants xanthènes	12
I.2.3	UTILISATION DES COLORANTS	12
I.2.4	TOXICITES DES COLORANTS	12
I.2.5	VIOLET CRISTALLISÉ	13
I.2.5.a.	DEFINITION	13
I.2.5.b	STRUCTURE CHIMIQUE DU VIOLET CRISTALLISÉ	13

I.2.5.c	PROPRIETES ACIDO-BASIQUE		14
I.2.5.d	UTILISATION DE VIOLET CRISTALLUSÉ		14
I.2.5.e	TOXICITES VIOLET CRISTALLISÉ		14
I.3	L'ADSORPTION		14
I.3.1	GENERALITES SUR L'ADSORPTION		14
I.3.2	TYPE D'ADSORPTION		15
I.3.2.a	Adsorption physique ou physisorption		15
I.3.2.b	Adsorption chimique ou la chimisorption		16
I.3.3	EFFET DU TEMPS D'ADSORPTION		16
I.3.4	EFFET DU LA DOSE D'ADSORBANT		16
I.3.5	EFFET DU PH		16
I.3.6	CINETIQUE D'ADSORPTION		17
I.3.6.a	Modèle pseudo-premier ordre		17
I.3.6.b	Modèle pseudo-second ordre		17
I.3.6.c	Modèle de diffusion intra-particulaire		17
I.3.7	ISOTHERMES D'ADSORPTION		18
I.3.7.a	Classification des isothermes		18
I.3.7.b	Modélisation des isothermes d'adsorption		19
a	Modèle de Langmuir		19
b	Modèle de Freundlich		20
c	Modèle de Temkin		21
I.3.8	ETUDE THERMODYNAMIQUE		21
I.4	CONCLUSION		22
	BIBLIOGRAPHIES		23
	<b>CHAPITRE II : ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ELIMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR UN MATERIAU ARGILEUX</b>		26
II.1	INTRODUCTION		27
II.2	ADSORBANTS ET ADSORBAT		27
II.2.1	ADSORBAT		27
II.2.2	ADSORBANT		27
II.3	TRAITEMENT DE L'ARGILE BRUIT		28
II.3.1	ETAPE PHYSIQUE(PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLONNAGE		28

II.4	METHODE D'ANALYSE		28
II.5	ADSORPTION DE VIOLET CRISTAL PAR UNE ARGILE PURIFIÉ		29
II.5.1	CONDITION OPERATOIRES		29
II.5.2	BALAYAGE		31
II.5.3	COURBE D'ETALONNAGE		31
II.6	EFFET DE RATION SOLIDE / SOLUTION (EFFET DE LA DOSE)		32
II.7	EFFET DU pH		32
II.8	CINETIQUE D'ADSORPTION		34
II.8.1	Modèle de pseudo premier ordre		34
II.8.2	Modèles du pseudo deuxième ordre		35
II.8.3	Modèle de diffusion intra-particulaire		36
II.9	ISOTHERME D'ADSORPTION		38
II.9.1	MODELISATION DES ISOTHERMES		39
II.9.1.a	Isotherme de Langmuir		39
II.9.1.b	Isotherme de Freundlich		41
II.9.1.c	Isotherme de Themkin		41
II.10	GRANDEURS THERMODYNAMIQUE		42
II.11	COMPARISON DE QUANTITÉS ADSORBÉES DE VIOLET CRISTAL PAR DIFFÉRENTS ADSORBANTS		44
II.12	CONCLUSION		44
	RÉFÉRENCES BILIOGRAPHIQUES		45
	COCLUSION GENERALE		47

## RESUME

Elimination d'un polluant organique Violet cristal (VC) : colorant cationique, sur une argile purifiée par adsorption a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage des paramètres influençant le système, tels le pH, la masse d'adsorbant, la température et la concentration initiale en colorant. Les résultats expérimentaux sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre. L'équilibre est atteint à l'issue de 40 min de contact, à un pH de 11,06. Le modèle de Freundlich exprime mieux le type d'adsorption ; Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est exothermique, spontané et avec l'augmentation de désordre à l'interface solide-solution. Les résultats indiquent que cette argile de type bentonite est favorable pour être utilisée comme adsorbant économique pour l'élimination du colorant violet cristal.

**Mots-clés :** Argile, Adsorption, Bentonite, Polluant Organique, Violet cristal.

## SUMMARY

Removal of an organic pollutant Crystal Violet (CV): a cationic dye, on a purified clay by adsorption was studied. Kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms were used to identify the mechanisms of retention. For the determination of the kinetics, the parameters influencing the system, such as pH, adsorbent mass, temperature and initial dye concentration were adjusted. The experimental results are perfectly adjustable to pseudo-second order. Equilibrium is reached after 40 min of contact, at a pH of 11,06. The Freundlich model better expresses the type of adsorption; the values of the thermodynamic parameters indicate that the process is exothermic, spontaneous and with increasing disorder at the solid-solution interface. The results indicate that this bentonite type clay is favorable to be used as an economical adsorbent for the removal of crystal violet dye.

**Keywords:** Clay, Adsorption, Bentonite, Organic pollutant, Crystal violet.

## ملخص

القضاء على ملوث عضوي أرجواني بلوري (VC) : تم دراسة التلويين الكاتيوني ، على الطين الذي تم تنقيته بواسطة الادمصاص. تم استخدام الحركية و الديناميكا الحرارية و ايزوثرم الادمصاص لتحديد آليات الاستبقاء . لت الحركية ، تم تنفيذها بعد تعيين المعلمات التي تؤثر على النظام ، مثل الرقم الهيدروجيني ، و كتلة الامتصاص ، و درجة الحرارة و التركيز الأولي عن طريق التلويين. النتائج التجريبية قابلة للتعديل تماما على ترتيب السرية الزائفة. يتم الوصول إلى التوازن في نهاية 40 دقيقة من الاتصال ، عند درجة الحموضة 11.06. يعبر نموذج فروندليش بشكل أفضل عن نوع الادمصاص ؛ تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية طاردة ، عفوية و مع زيادة الاضطراب في واجهة المحلول الصلب. تشير النتائج إلى أن هذا الطين البنونيت مواتية لاستخدامها كإثبات اقتصادي للقضاء على التلويين البلوري الأرجواني.

**الكلمات المفتاحية :** الطين ، الادمصاص ، البنونيت ، الملوث العضوي ، البلوري الأرجواني.

## INTRODUCTION GENERALE

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables [1]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes (garance, gaude, indigo, ..., animaux (cochenille, murex) et minéraux) [2]. Ils sont utilisés dans diverses industries telles que : (textile, tannerie, alimentation, pâtes et papiers) à colorier leurs produits qui sont une source importante de contamination de l'environnement. La présence de colorants dans les eaux usées offre une résistance considérable à leur biodégradation et donc bouleversant la vie aquatique. Certains colorants sont cancérigènes et mutagènes [3].

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone, ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) [4].

L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre. L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur l'argile naturelle, a fait l'objet de beaucoup de travaux [5]. L'adsorption des molécules organiques telles que celles des colorants sur l'argile naturelle est révélée être une technique de traitement très efficace. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbon actifs, ...), mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

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

Ce mémoire est constitué de deux parties :

- La première est une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur les argiles, quelques généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption.
- La deuxième partie consiste de notre étude expérimentale portera sur l'influence de divers paramètres réactionnels sera prise en compte (la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, pH, le temps de contact et la température...) et validation les différents modèles des cinétiques et isothermes d'adsorption. A l'issue de ce travail, une conclusion générale.

## **BIBLIOGRAPHIE**

[1] Moursil A. Bengueddach A. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran. (2010),155-164.6

[2] Donzé JJ. Colorants textiles, Techniques de L'ingénieur, K350,(1988),p 1.

[3] Hamdaoui O, Saoudi F, Chiba M, Naffrechoux E. Sorption of malachite green by a novel sorbent, deadleaves of plane tree : Equilibrium and kinetic modelling, Chemical Engineering Journal 143,(2008).p 73-84.

[4] POKHEL D, VIRARAGHAVAN T. Treatment of pulp and papermill waste water : a Review, Science of the Total Environment, Vol 333,(2004),p 37-58.

[5] Moursil A. Bengueddach A. JIMP10 Recueil. Journées internationales sur les matériaux poreux. Université d'Oran. (2010),155-164.6 .

**CHAPITRE I**  
**PARTIE THEORIQUE**

## **I.1.ARGILES**

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

Le terme argile vient du mot grec (Argilos), dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme (argile). Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie.

Cette définition dépend de la discipline concernée : Le géologue ou le pédologue Considèrent comme (argile) tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements au chauffage [1].

Les argiles sont des produits de décomposition de roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure) [2].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange habilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [3].

### **I.1.2. STRUCTURE ET CLASSIFICATION**

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou occupé par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé « unité structural ».

- Couche tétraédrique : le plan ou la couche tétraédrique, noté Te est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium. Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement  $Si^{4+}$ , peut être substitué par  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ .
- Couche octaédrique : noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements

hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium, les cations octaédriques sont généralement  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ . [4].

- Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau.

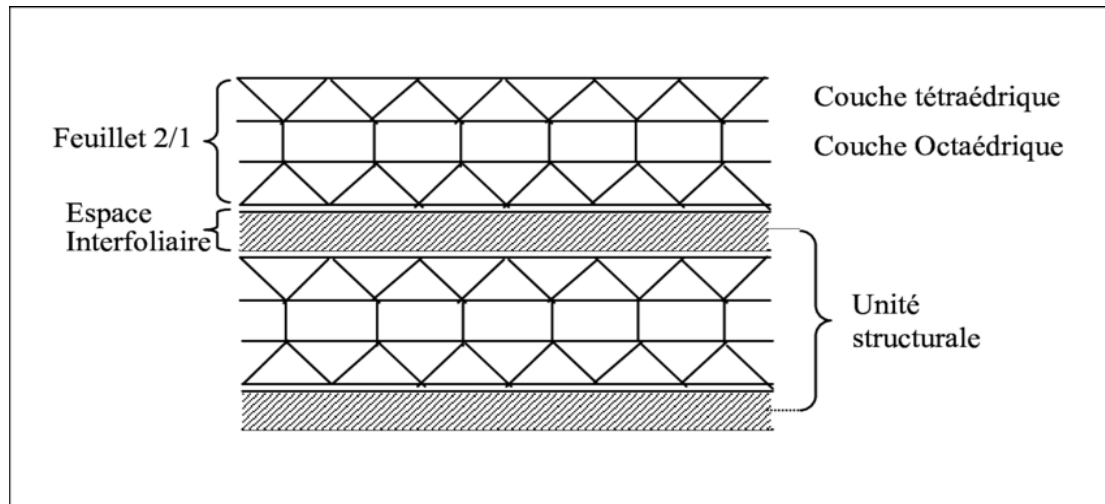


Figure I.1 : Structure élémentaire de feuillet d'argile .[5]

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

Il existe différentes classifications des argiles, la plus courante es celle basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue 4 groupes :

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

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de type T : O ou 1 : 1

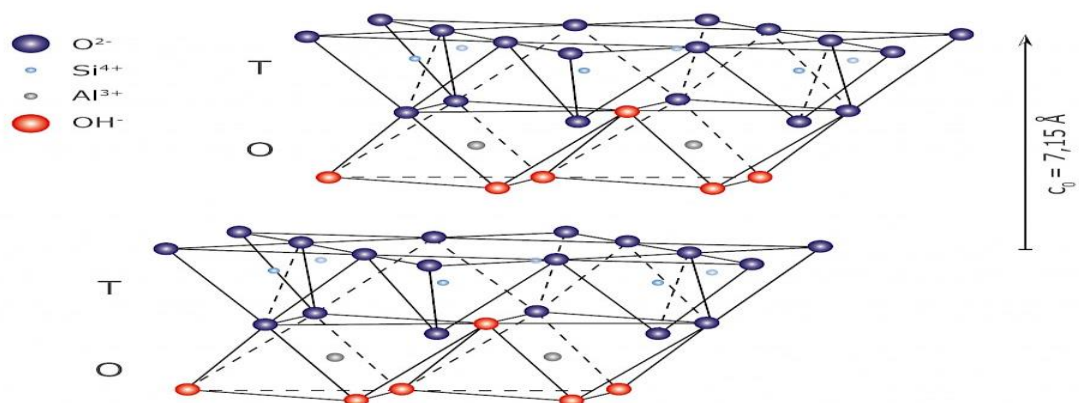


Figure I.2: Minéraux argileux de type 1:1.

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

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou 2 : 1.

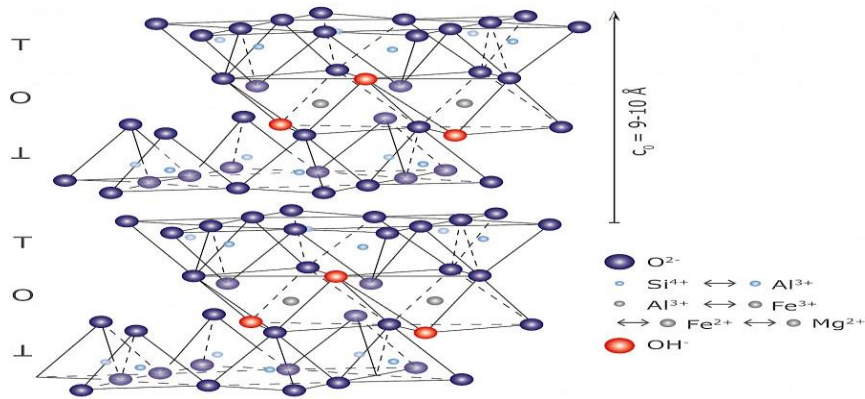


Figure I.3 : Minéraux argileux de type 2:1.

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

Le feuillet est constitué d'une alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires.

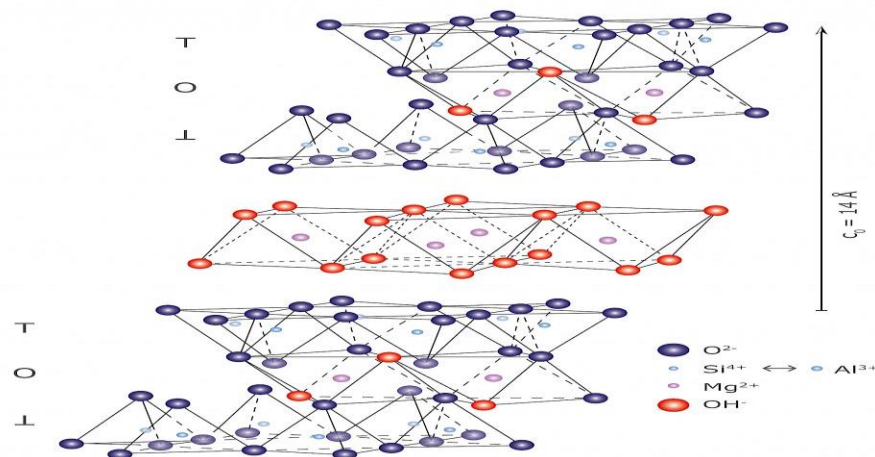


Figure I.4 : Minéraux argileux de type 2:1:1.

### Groupe minéraux inter-stratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. C'est le résultat d'un mélange régulier ou irrégulier des groupes si dessus [6,7].

Tableau I.1 : Tableau récapitulatif de la classification des phyllosilicates [8].

type de feuillet	groupe	octaédrique	espèces
1 : 1	serpentine kaolinite	dioctaédrique	kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
		trioctaédrique	antigorite, chrysolite, lizardite, berthiérine
2 : 1 non fibreuse	pyrophyllite	dioctaédrique	pyrophyllite
	talc	trioctaédrique	talc, kérolite
	micas	dioctaédrique	muscovite, illite, glauconite
		trioctaédrique	biotite
	smectite	doctaédrique	montmorillonite, beidellite, nontronite
		trioctaédrique	saponite, stevensite
vermiculite	trioctaédrique	vermiculite	
2 : 1 structure fibreuse	sépiolite	trioctaédrique	sépiolite
	attapulгите	trioctaédrique	attapulгите
2 : 1 : 1	chlorite	dioctaédrique	dombassite
		trioctaédrique	chinochlore, chamosite
		di-trioctaédrique	sudoite, cookéite

#### I.1.4. BENTONITE

D'après Grim et Guven le term bentonite est utilisé pour n'importe quelle argile prédominée par le groupe des smectites. Elles sont issues de l'altération et de la transformation hydrothermale des cendres et des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Et as unis). Les bentonites contiennent au moins 75% de montomorillonite avec la présence d'autres minéraux qui sont principalement la kaolinite, l'illite, le gypse et les carbonates [9].

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

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes : [10]

1. Mauvaise cohérence entre les plaques, clivage facile et spontané dans l'eau. (Grande dispersion).

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

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

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

4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. 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.1.5. MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITE**

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ , et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates.

Il peut également être défini est une **argile** de type 2/1, dite encore TOT (pour tétraèdre/octaèdre/tétraèdre) [12].

Cela signifie qu'un feuillet de montmorillonite est formé de trois couches :

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

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

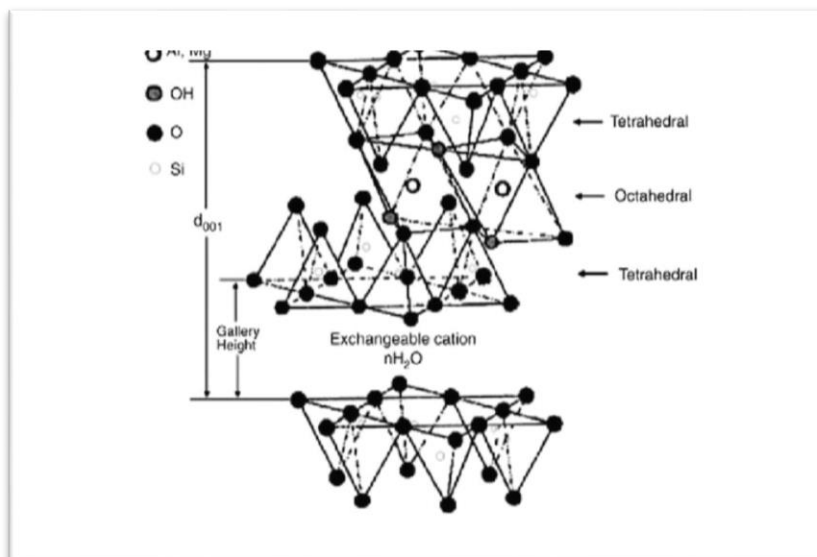


Figure I.5. Structure de La montmorillonite.

## I.2. LES COLORANTS

### I.2.1.GENERALITES

Un colorant est 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 dits auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le Tableau I.2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [13].

**Tableau I.2: Principaux groupes chromophores et auxochromes.**

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
Azo ou azoïque (-N = N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamono(-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### **I.2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS**

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (**SEYEWETZ et SISLEY, 1896**) ; **d'autres** les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (**VENKATARAMAN, 1901**).

#### **A. CLASSIFICATION CHIMIQUE**

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

##### **a . Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude seront traités plus en détail dans la section 2.5.

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 l'aromatique liés par un groupe chromophore azo [14].

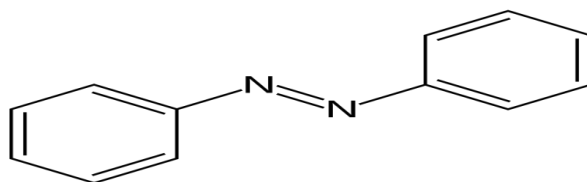


Figure I.6 : Molécule d'un colorant azoïque.

### **b. Les colorants anthraquinoniques**

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

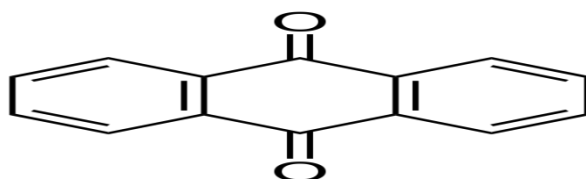


Figure I.7 : Molécule d'un colorant anthraquinonique.

### **c. Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organique colorés. Les colorantes strophes nulles thunes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. La figure I.8 donne un exemple de colorants triphénylméthanés [15].

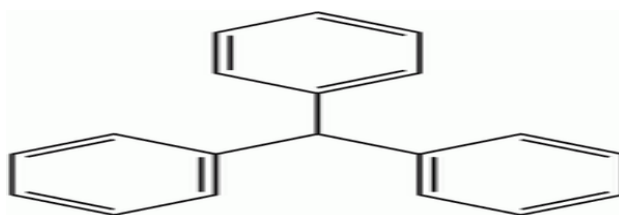


Figure I.8 : Structure du colorant triphénylméthane.

### **d. Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygènes du bleu indigo provoquent d'importants effets

hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans diagnostics médicales (Crini, 2006).

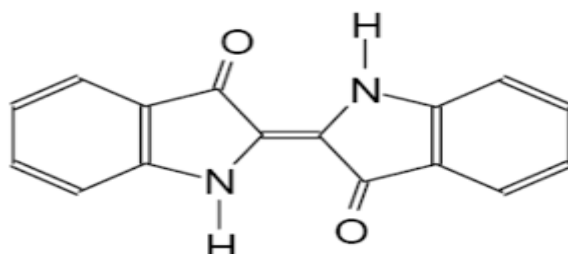


Figure I.9: Exemple de colorant indigoïdes.

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

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

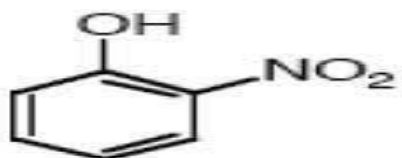


Figure I.10 : Structure d'un colorant nitrosé.

### **f. Les colorants xanthènes**

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.

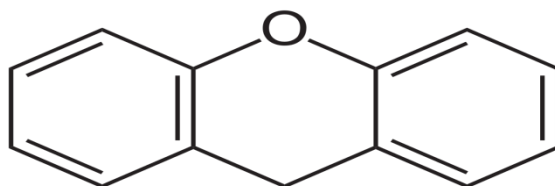


Figure I.11 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

### **I.2.3. UTILISATION DES COLORANTS**

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

#### ➤ **Dans l'industrie**

- La couleur est un additif alimentaire qui affecte les couches sensorielles, et la couleur est l'un des facteurs par lesquels nous mesurons la qualité des aliments.
- Lorsque la fabrication et la production d'aliments entraînent une perte totale ou partielle de matières colorées naturelles, nécessitant l'ajout de matières colorées synthétiques ; Pour maintenir l'apparence et l'attrait de la nourriture.
- Dans l'industrie du b matériaux de construction, céramiques.
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

#### ➤ **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 [16].

#### ➤ **En biologie**

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones [16].

### **I.2.4. TOXICITES DES COLORANTS**

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

### **I.2.5.VIOLET CRISTAL**

#### **I.2.5.a. DEFINITION**

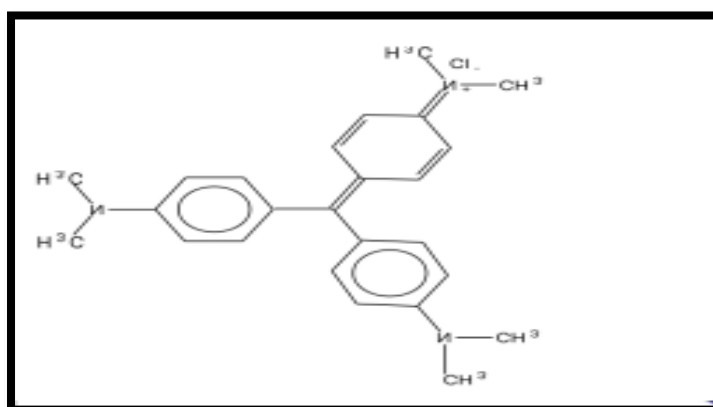
Les violets de méthyle sont une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanes, principalement utilisés comme colorants textiles et en peinture [12]. Ses

propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau (I.3).

**Tableau I.3** : propriétés physico- chimique de violet cristallise

Formule brut	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN
Synonyme	Basic violet 3; chlorure de méthylrosaniline
Masse moléculaire (g/mol)	407,97
État physique	poudre
Couleur	vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C)	4
Odeur	inodor
Point de fusion (°C)	205
Ph	2,0
Inflammabilité, explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

#### I.2.5.b. STRUCTURE CHIMIQUE DU VIOLET CRISTAL



**Figure I.12** : Structure chimique du violet cristal

#### 18I.2.5.c. PROPRIETES ACIDO-BASIQUE

La molécule de violet cristal peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu, son comportement selon le pH est représenté dans le tableau (I.4).

**Tableau I.4 :** propriétés acido-basiques du violet cristal

<i>forme acide jaune</i>	<i>zone de virage pH 0,0 à pH 1,8</i>	<i>forme basique bleu- violet</i>
----------------------------------	---	---

#### **I.2.5.d.UTILISATION DE VIOLET CRISTAL**

Le violet cristal a une action antifongique, antimycosique et aussi antiseptique dans notre corps, étant également utilisé comme traitement pour les problèmes de peau et de santé bucco-dentaire.

- Traitement des aphtes
- Traitement des plaies
- Traitement des brûlures
- Teinture de la chevelure
- Traitement des situations signalées.

#### **I.2.5.e. TOXICITES DE VIOLET CRISTAL**

- Toxicité aiguë
- Toxicité pour la reproduction
- Corrosion cutanée/irritation cutanée
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique
- Lésions oculaires graves/irritation oculaire
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée
- Sensibilisation respiratoire ou cutanée
- Mutagénicité sur les cellules germinales
- Cancérogénicité
- Danger par aspiration
- 

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

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

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq

types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),( liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [17].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est l'adsorption[18], comme montre la (figure I.1).

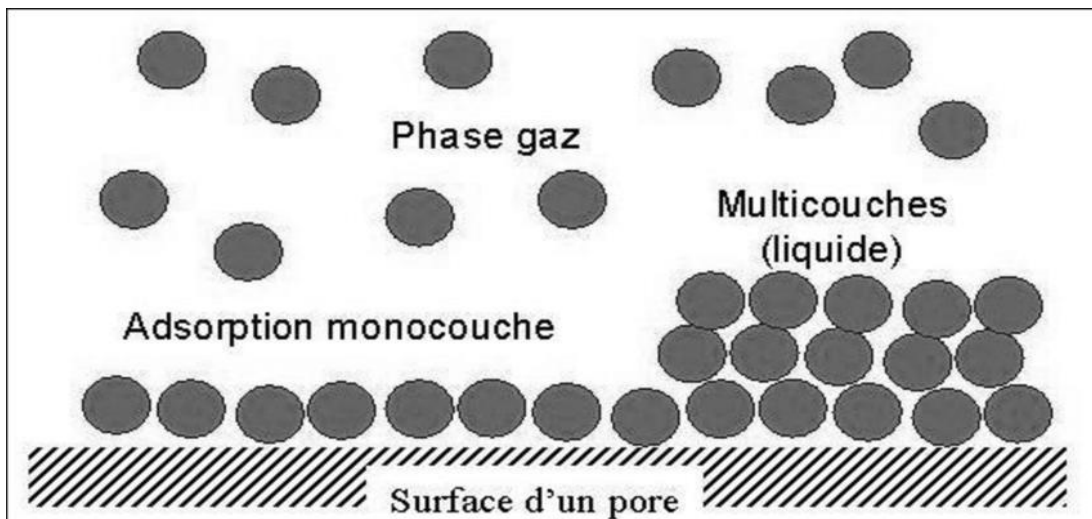


Figure I.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

### I.3.2. TYPE D'ADSORPTION

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

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

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;

- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [19].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [20].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [21].

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

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [19].

### **I.3.3. EFFET DU TEMPS D'ADSORPTION :**

Le moment où l'équilibre entre un adsorbant et un adsorbant se produit. Autrement dit, la période de temps après laquelle il n'y a pas de diminution de la concentration de la solution, Et cette fois, cela pourrait être des heures, des jours, voire des semaines..

### **I.3.4. EFFET DU LA DOSE D'ADSORBANT :**

L'adsorption à partir de solutions aqueuses sur des surfaces dures est influencée par la quantité d'adsorbant solide utilisée, Ceci est utilisé pour contrôler les conditions des processus d'adsorption pour éliminer divers contaminants.

### **I.3.5. EFFET DU PH :**

Un rôle majeur dans le processus d'adsorption est de changer l'acidité d'une solution en raison de l'effet de la fonction acide sur l'adsorbant, la surface adsorbante et le solvant. Cet effet est démontré par la concurrence du sorbant, de l'adsorbant et du solvant sur les ions ( $\text{OH}^-$ ) et ( $\text{H}^+$ ), En conséquence, ils ont un effet négatif ou positif sûr le processus d'adsorption, et ils affectent également le comportement des isothermes d'adsorption et dans la quantité ou la capacité de l'adsorbant sur la surface d'adsorbant d'un composé à l'autre.

### I.3.6. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La connaissance de la cinétique des opérations fondées sur le phénomène d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise œuvre optimal d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

#### I.3.6.a. Modèle pseudo-premier ordre

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant [22].

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

Avec:

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

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

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

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t \quad (I.2)$$

#### I.3.6.b. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [23].

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

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse de second ordre (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

Après intégration, l'équation s'écrit :

$$t / Q_t = (1 / k_2 * Q_e^2) + t / Q_e \quad (I.4)$$

#### I.3.6.c. Modèle de diffusion intra-particulaire :

Le modèle théorique de Weber et Morris basé sur la diffusion intraparticulaire et qui est décrit par une relation de type :

La constante de vitesse de diffusion est donnée par l'équation :

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

Où :

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

$l$  : l'ordonnée à l'origine.

### I.3.7. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température

constante.

#### I.3.7.a. Classification des isothermes

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et col [24] figure (I.13).

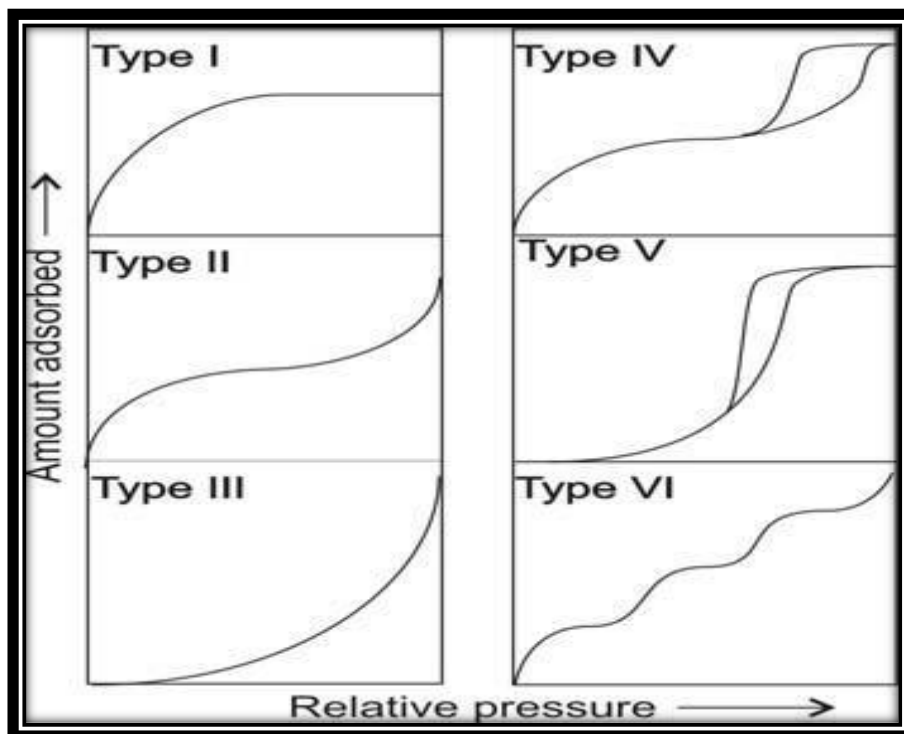


Figure I.13 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.

**L'isotherme de type I :** L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à  $25 \text{ \AA}$  [25].

**L'isotherme de type II :** C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à  $500 \text{ \AA}$ .

**L'isotherme type III :** Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

**L'isotherme de type IV:** Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

**Les isothermes de type V :** Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée.

- **Les isothermes de type VI :** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène. la figure I.13 ci-dessus représente les différents types isothermes de la classification IUPAC.

### **I.3.7..b. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

#### **a. Modèle de Langmuir :**

Est un modèle théorique simple dont les hypothèses sont : l'adsorption est totale lorsque tous les sites sont couverts par une monocouche de substance adsorbée. Chaque site peut accueillir une molécule, tous les sites sont équivalents et la surface est sans aspérité.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

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

Avec:

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

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

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

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

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

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

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

### **b. Modèle de Freundlich :**

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la

Forme:

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

Où:

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

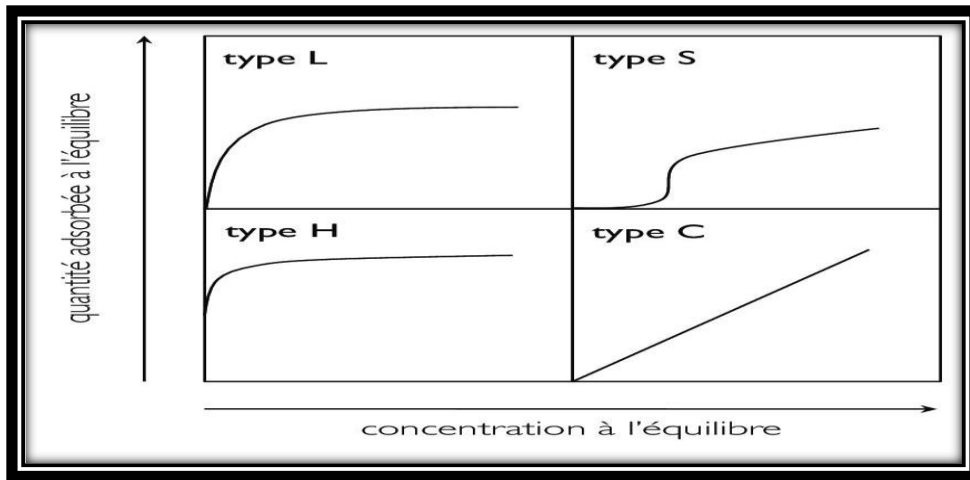
La linéarisation de l'équation précédente nous donnera :

$$\ln Q_e = 1/n \cdot \ln C_e + \ln K_F \quad (I.9)$$

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

La valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption indique la forme de l'isotherme et donner des informations capitales sur le mécanisme d'adsorption. Selon la valeur de  $1/n$  ; on distingue les cas suivants : [26].

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



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

### c. Modèle de Temkin

L'isotherme de TEMKIN est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide.

L'équation de TEMKIN formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquides .La forme de l'isotherme de Temkin à l'équilibre s'écrit [27] :

$$Q_e = R \cdot T / b \cdot \ln (a \cdot C_e). \quad (\text{I.10})$$

Sous sa forme linéaire :

$$Q_e = B \cdot \ln a + B \cdot \ln C_e \quad (\text{I.11})$$

Où : avec  $B = RT/b$

$a$ ,  $b$  sont des constantes caractéristiques du système adsorbat/adsorbant

En posant  $(q_e)$  en fonction de  $(\ln C_e)$  on obtient une droite de pente  $B$  et d'ordonnée à l'origine  $B \cdot \ln a$ , cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin,  $a$  et  $b$ .

### I.3.8. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ), les changements de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et l'énergie standard libre ( $\Delta G^\circ$ ) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide- liquide[28].

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

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme  $\Delta H$  (qui

exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbant), et un terme entropique  $\Delta S$  (qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface)[29].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.12})$$

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

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

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{I.13})$$

Avec:

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

R: constante des gaz parfaits

T: température (K)

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

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

L'étude bibliographique réalisée nous a permis de passer en revue les divers types d'argiles susceptibles d'exister et d'identifier leurs principaux constituants minéralogiques.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de la bentonite et le principe de sa modification chimique. Le principe de l'adsorption a été également brièvement discuté, entre forces d'adsorption et les isothermes en phase liquide. Nous avons également rapporté les propriétés physicochimiques de violet cristal car elle sera adsorbée par l'argile.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] HARRAT Mohamed, Contribution A L'amélioration Du Procédé De Fabrication De La Céramique, Étude Sur Site : Unité Maghreb Céramique De Touggourt, Mémoire De Magister,2007.
- [2] MOUAZIZ Soumia, Préparation Et Caractérisation Des Bentonites Modifiées Par Des Sels De Bis Imidazolium-Application A L'adsorption Du Bleu Tel,p((3-11)-99p), on,2012.
- [3] BOUZIANE Nouzha.Élimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre. Université Mentouri De CONSTANTINE.P .3-13-20-24-73,2007.
- [4] Ruellon and Deletang, 1997 ; Luckham and Rossi, 1999
- [5] R.Calvet, « Le sol, propriétés et fonctions. Tome I : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Dunod, Paris, 2003.
- [6] Emna Errais, Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg : « Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques ». (2011).
- [7] F.bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Handbook of clay science, Elsevier, Oxford, (2013).
- [8] DAAS Nihed, Mémoire de Mariste en Génie Chimique, Université de Ferhat Abbas Sétif-1- UFAS. Thème : « Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés, Application à l'élimination des micropolluants. (2015).
- [9] H. H. Murray, Aplied clay mineralogy today and tomorrow, Clay Minérales,34-39-49. (1999).
- [10] BOUGDAH N.ETUDE DE L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister Université 20 Août 55, Skikda .P42. 2007.
- [11] BRINDLY, G.W. RAY S. Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Minéral.,(49),106 -119. (1964).
- [12] [HTTPS://Fr.Wikipedia.Irg/Wiki/Montmorillonite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite).
- [13] BENDJELLOUL Meriem ; Conception D'adsorbants A Priorités De Surface Modulables Par Des Procédés De Modifications Chimiques Pour L'élimination De Colorants Acides En Solution Aqueuses ; Thèse de Doctorat ; Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem ; Mai 2017.
- [14] HAMMAMI Samiha ; Étude De Dégradation Des Colorants De TexilePar Les Procédés D'oxydation A avancée : Application A La Dépollution Des Rejet Industriels ; Université Paris-Est : Thèse De Doctorat ; Université de Tunis-El Manar ; 2008.

- [15] ZAHAF Faiza ; Étude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées A L'adsorption Des Polluants ; Thèse De Doctorat ; Université Mustapha Stambouli De Mascara ; 2017.
- [16] BELLAL Hafsa & CHEMLAL Bahria ; Mémoire de Mariste en Génie Chimique, Université de Abdlhamid ben Badis .Thème : « Élimination D'un Polluant Organique par Adsorption Sur L'argile Naturel », (2021).
- [17] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [18] Boukrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [19] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif MassaadiaSouk-Ahras, 2012/2013.
- [20] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [21] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [22] CASSAN PH, BAGLIN A, FRIT D Les hyperoxaluries. Revue de médecine 17, p 803-808. (Cinétique bendada), (1976).
- [23] JUNGERS P, DAUDON M, Le Duc A lithiases calcique secondaires. Ln << Lithiase urinaire >>, (1989).
- [24] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [25] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide- solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013
- [26] Ming, Q. Qing-Ping, j. Xiao-ying, w. Zu-liang, j C. Removal of Pb(II) from aqueoussolution using modified and unmodified kaolinite clay. HazardousMaterials. (170).332–339, (2009).
- [27] O.FERRANDON, H.BOUABANE et M.MAZET. Contribution à l'étude de la validité de différences modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Journal of water science, vol. 8, no2,p. 183-20, 1995.
- [28] Mechaels. S, "Simplifiedmethod of interpretingkinetic data in fixedbed ion exchange", engineering and procesdéveloppement, 44 8 1922-1929 ,1952.
- [29] Romero-Gonzalez J, Peralta-VideaJ.R,RodriiguezE,DelgadoM.andGardea- Torresdey J.L, Potential of Agave lechuguillabiomass for Cr (III) removalfromAqueoussolution: Thermodynamic studies.Bioresour.Technol,97(1),178-182,2006.

## **CHAPITRE II**

# **Étude paramétrique de l'élimination d'un polluant organique par un matériau argileux**

## II.1. INTRODUCTION

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

## II.2. ADSORBANTS ET ADSORBAT

### II.2.1. ADSORBAT

L'adsorbant considéré dans cette étude est le Violet Cristal, est un composé chimique organique non toxique dont la formule chimique est  $C_{25}N_3H_{30}Cl$  utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif de polluants organique de taille moyenne d'une part, d'autre par le nombre important d'étude de son adsorption sur les solides et son usage pour caractériser les matières adsorbants et pour déterminer la surface spécifique. Le violet cristal est utilisé un colorant cationique, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement [1].

### II.2.2. ADSORBANT

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



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

Tableau II.1 : Composition chimique de l'argile brute.

Composition chimique	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> O	Perte au feu (P.F)

<b>% en poids</b>	60,49	12,7	2,70	3,60	2,29	2,28	1,55	0,30	13,8
-------------------	-------	------	------	------	------	------	------	------	------

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

La valeur du rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  est égale à 4,76. Tableau (II.1), Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains chercheurs présentent se rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite ( $\text{SiO}_2$  supérieure à 60%). Au vu de la prépondérance du pourcentage de calcium sur celui du sodium, ceci suggère que cette bentonite est de type calcique.

### II.3. Traitement de l'argile brute

Les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Le traitement de la bentonite naturelle consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi remplacer tous les cations changeables de natures diverses par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien finies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $<2\mu\text{m}$ )

#### II .3.1. Etape physique (préparation de l'échantillonnage)

L'argile que nous avons utilisée dans ce travail, est une bentonite de couleur grise, prélevée du gisement de Mostaganem (Algérie).

Pour améliorer sa capacité d'adsorption, nous avons fait subir à la bentonite une simple purification. Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'argile non pure dans 3 litres d'eau ionisée.

On maintient le mélange obtenu (argile – eau distillé) sous l'agitation à l'aide d'un barreau agitateur pendant 3 heures à la température ambiante ( $20 - 22^\circ\text{C}$ ).

A ce stade, les particules ne flocculent plus mais sont en forme de suspension, la suspension est laissée au repos pendant 6h pour que la sédimentations puisse avoir lieu. Cette opération est répétée plus fois de plus.

### II.4.METHODE D'ANALYSE

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

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

Avec:

A: Absorbance.

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

C: Concentration du soluté.

L: Epaisseur de la cellule optique.

I: Intensité du faisceau émergent de la solution.

$I_0$ : Intensité du faisceau incident.



**Figure II.2 :** spectrophotométrie UV Visible

## **II.5. ADSORPTION DE VIOLET CRISTAL PAR UNE ARGILE PURIFIEE**

### **II.5.1. CONDITION OPERATOIRES**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostatés, le protocole se déroule comme suit : une masse connue 0,02 g de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de violet cristal à pH= 11,06 et à la concentration désirée sous une agitation constante de  $700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . La fluctuation de températures ambiante à  $T = 20^\circ\text{C}$ , dans le l'équilibre est atteint au bout de 40minutes. Par la suite, le mélange de la phase solide et la phase liquide est séparé par centrifugation. La quantité de violet cristal adsorbée est déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à différence entre les concentrations initiale et finale à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\text{max}} = 590\text{nm}$ ).

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

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

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

Où:

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

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

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

V: Le volume de la solution (L).

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

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

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

Avec:

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

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

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

**Tableau II.2.** : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption d'argile purifiée.

### 1 / PH

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
40	200	1	3,63 4,83 7,25 9,6 11,06	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)
1 3 5 10 20 30 40 60 120 240	200	1	11,06	20 40 50

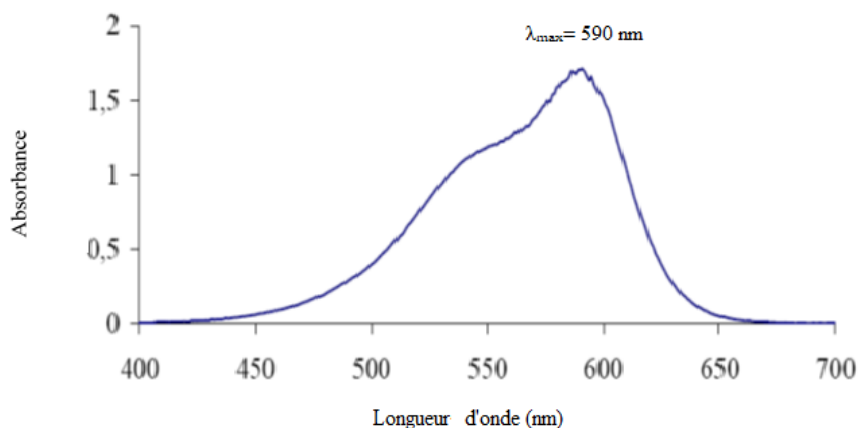
### 3/isotherme

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
------------------------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------	------------------

40	100	1	11,06	20
	150			
	200			
	300			
	350			
	400			
	500			

### II.5.2. BALAYAGE

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de Viloet cristallisé un balayage entre 400 et 700 nm est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre OPTIZEN, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ). Le spectre de l'absorbance(ou densité optique)en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure (II. 3).

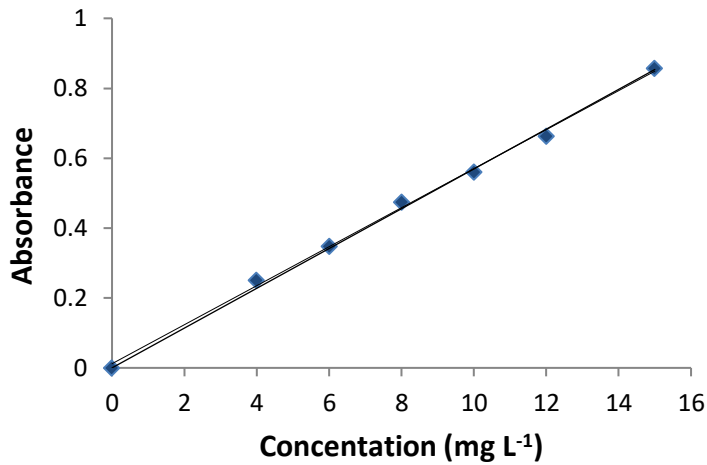


**Figure II.3 :** Evolution du spectre d'absorption de Viloet cristal en fonction de la longueur d'onde

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 590 nm. Cette  $\lambda_{\max}$  sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage

### II.5.3. COURBE D'ETALONNAGE

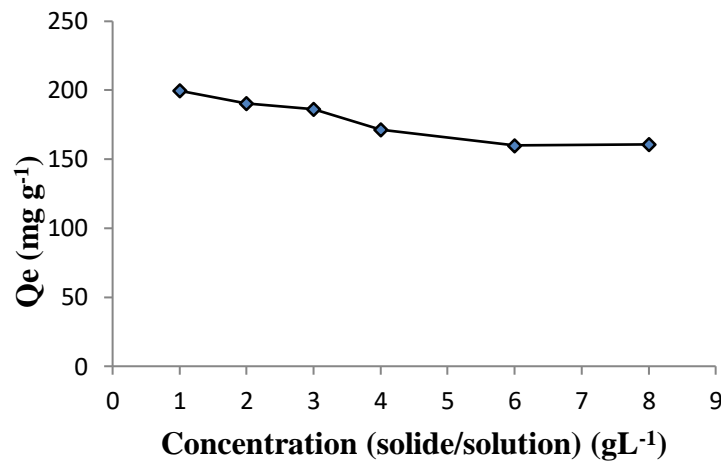
Nous avons préparé une solution mère de concentration de VC donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Dans tous les cas de figure, l'absorbance (ABS) a été maintenue dans le domaine  $0,2 < ABS < 0,8$ . Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN. La figure (II.4) met en évidence la courbe d'étalonnage.



**Figure II.4 :** Courbe d'étalonnage de Viloet cristal établie à 590 nm

## II.6. EFFET DE RATION SOLIDE / SOLUTION (EFFET DE LA DOSE)

L'influence du ratio solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur la figure II.5



**Figure II .5:** Effet de la concentration solide/solution sur l'adsorption du violet cristal

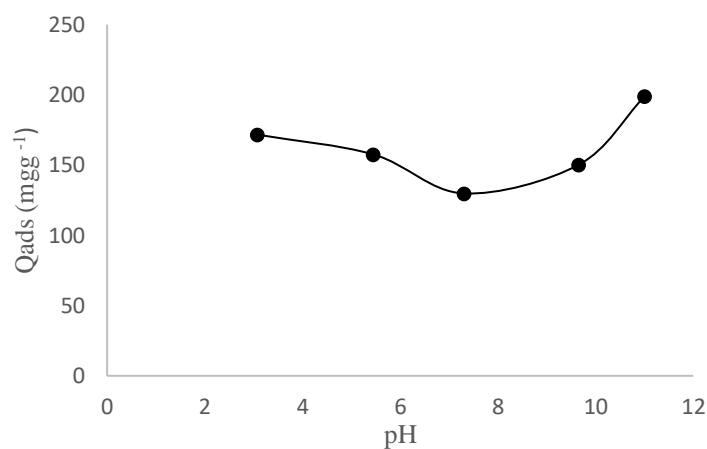
Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio solide/ solution augmente.

Le maximum est obtenu pour un ratio de 1 g/L. Ce dernier sera pris en considération pour la suite des travaux

## II.7. EFFET DU pH

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

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH: 3,63 ; 4,83 ; 7,25 ; 9,6 et 11,06. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.02 g de l'argile brute à 20 ml de la solution du violet cristal de concentration 200 mg L<sup>-1</sup> 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.6) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée l'équilibre en fonction du pH de la solution.



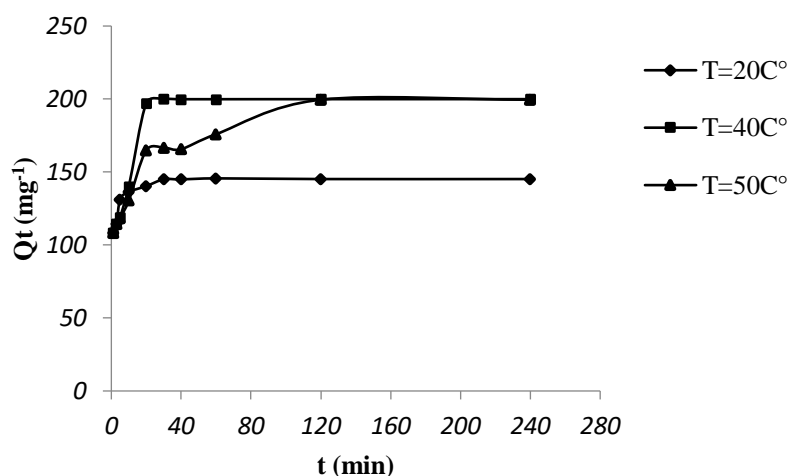
**Figure II.6 :** Influence de pH sur l'adsorption du violet cristal par l'argile purifiée

Les résultats montrent que la quantité adsorbée diminue dans la gamme de pH = 3,07 jusqu'à pH = 7,3 elle décroît de 171,67 à 129,81 mg g<sup>-1</sup>. Puis elle augmente dans la gamme de pH = 7 à pH = 11, où elle atteint une valeur optimale de 198,75 mg g<sup>-1</sup>. L'adsorption de violet cristal est favorisée dans un milieu basique. Cela peut être l'expliqué par la présence des sites chargés négativement sur l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions basiques de ce colorant. Nous avons ajusté le pH des solutions à 11,0

## II.8. 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 contact. Le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant [2].

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



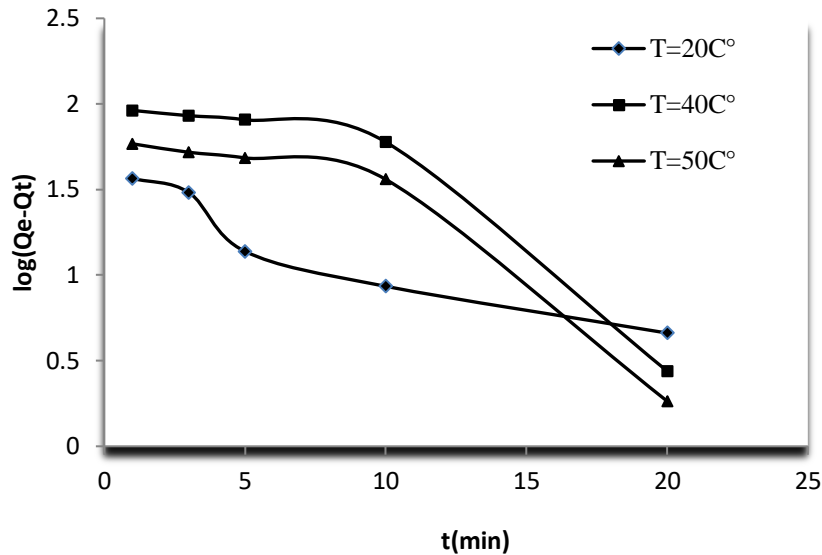
**Figure II.7 :** Cinétique d'élimination de Violet cristal par l'argile purifiée à pH=11,06

L'adsorption de violet cristal (VC) 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 40 minutes de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant [2].

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

### II.8.1. Modèle de pseudo premier ordre

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



**Figure II.8 :** Evolution de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps (min)

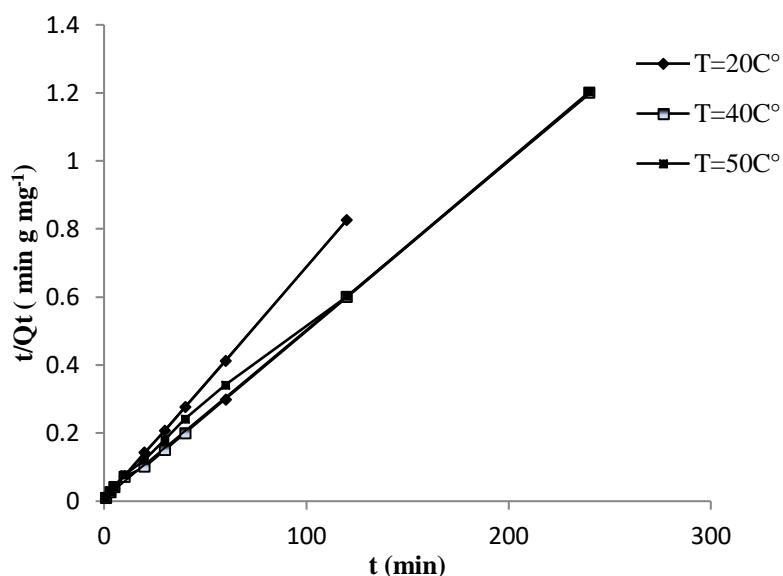
**Tableau II.3 :** Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de violet cristal par l'argile

Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{exp}(mg\ g^{-1})$	$Q_{cal}(mg\ g^{-1})$	$K_1\ (min^{-1})$	$R^2$
20	144,954	33,266	-0,108	0,893
40	199,927	171,712	-0,186	0,882
50	166,743	104,208	-0,183	0,891

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car les valeurs qui figurent dans le tableau (II.3) confirment le non validité du modèle. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{exp}$ , et calculées,  $Q_{cal}$ . En plus, le coefficient de détermination  $R^2$  est insignifiant pour les trois températures 20, 40, et 50°C.

### II.8.2. Modèles du pseudo deuxième ordre

Les paramètres sont présentés dans le tableau (II.4).



**Figure II.9 :** Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du VC sur l'argile purifiée

**Tableau II.4 :** Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de Violet Cristal par l'argile purifié

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	$Q_{exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{cal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
20	144,954	144,954	632,378	0,030	1
40	199,926	199,926	1413,176	0,0353	0,999
50	166,743	166,743	992,974	0,0357	0,998

Les résultats montrent que l'adsorption suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients  $R^2$  étant supérieurs à 0,998. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbant-adsorbé. En considérant la vitesse initiale,  $h$ , l'argile adsorbe très rapidement. Cette vitesse est égale à 632,378 ; 1413,176 et 992,974 mg g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>, respectivement. Ceci signifie que les molécules de violet cristal diffusent beaucoup plus rapidement à l'intérieur de l'argile, au début du processus.

### II.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

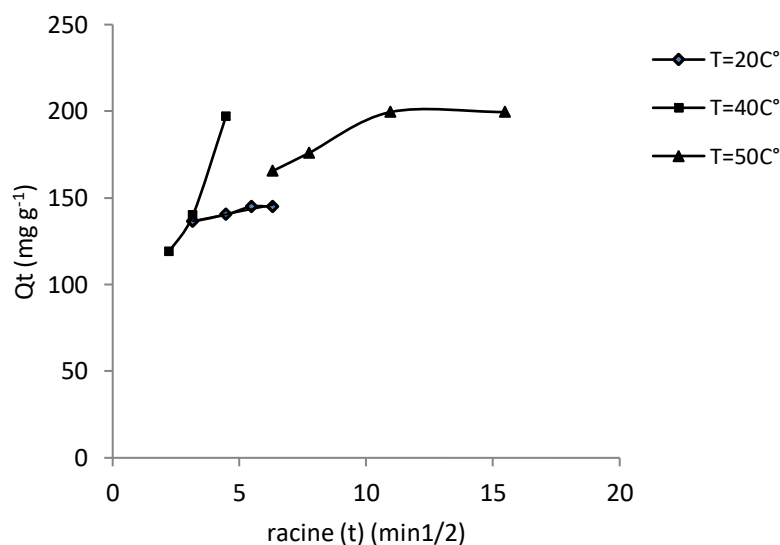
Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes :

- 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.



**Figure II.10 :** Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du VC sur l'argile purifiée

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

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

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		$Q_{exp}$ (mg/g)	$K_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$l$ (mg/g)	$R^2$
Argile	20	140,366	2,945	127,3	0,934
	40	197,174	35,47	35,4	0,973
	50	164,908	6,866	114,1	0,832

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire peut s'appliquer pour notre matériau, car les valeurs de  $R^2$  sont significatives.

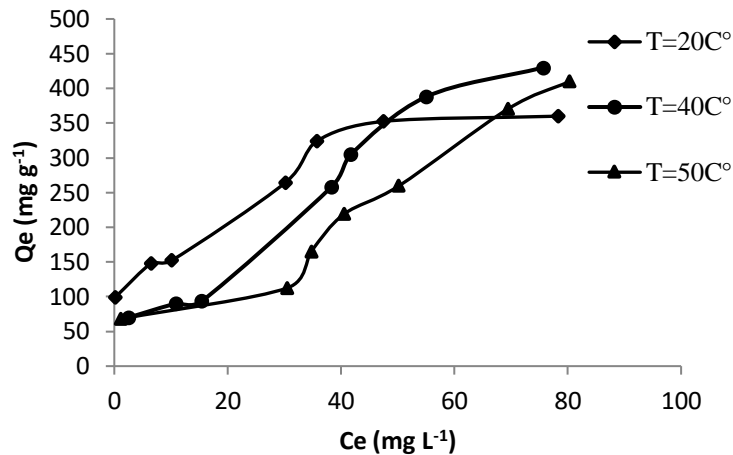
## II.9. ISOTHERME D'ADSORPTION

L'étude de l'isotherme d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et la nature d'adsorption. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales pour une masse optimale 0,1g à pH initial et durant le temps de contact d'équilibre, à température ambiante. Les isothermes d'adsorption sont évaluées par le tracé graphique de relation  $Q_e = f(C_e)$ .

Les isothermes d'adsorption de Violet cristal (VC) à 20, 40 et 50 °C, par notre matériau, sont représentées sur la figure (II.11), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité de VC restante en solution, à l'équilibre,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 40 minutes a été considéré.

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

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



**Figure II.11** : Isotherme d'adsorption du Violet cristallisé sur l'argile

On Remarque :

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- 2- L'isotherme présente un palier d'équilibre indiquant la saturation des sites de la surface donc formation d'une monocouche.
- 3- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de  $430 \text{ mg g}^{-1}$  à  $T = 40^\circ \text{C}$
- 4- Les isothermes d'adsorption du VC ont la même allure à différentes températures, elles révèlent que lorsque la concentration de VC augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un stade bien défini, ce qui montre que le VC s'adsorbe de manière homogène, assurée par les interactions ioniques négatives trouvées sur la surface de l'adsorbant.

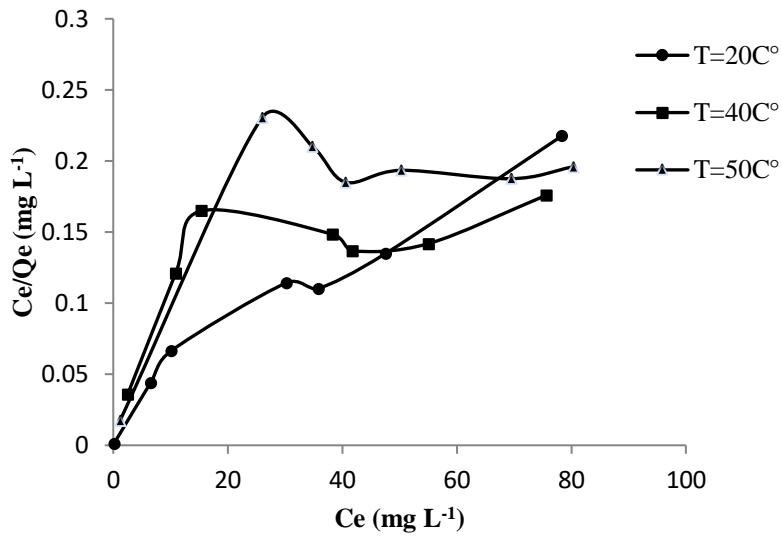
### II.9.1. MODELISATION DES ISOTHERMES

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, Freundlich et de 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 trois 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.9.1.a. Isotherme de Langmuir

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



**Figure II.12:** Isothermes d'adsorption de Violet cristal 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:

$$\text{Err (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

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

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

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

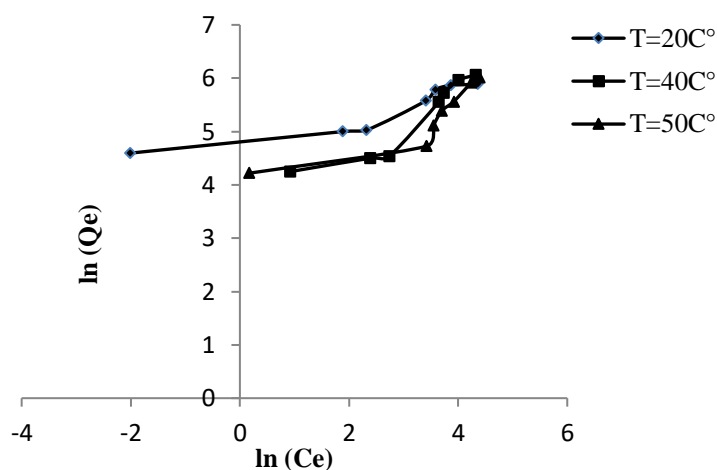
**Tableau II.6 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Adsorbant	T (°C)	Q m (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	Err(%)
Argile purifiée	20	434,782	0,827	0,943	21,92
	40	833,333	0,010	0,455	21,53
	50	666,666	0,013	0,336	28,92

On remarque que les valeurs des coefficients de corrélation de modèle de Langmuir ne sont pas adéquates pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant Violet cristal sur l'argile dans le domaine des concentrations étudié,  $R^2 > 0,336$  donc l'adsorption est linéaire, quoique l'erreur soit quelque peu élevée.

### II.9.1.b. Isotherme de Freundlich

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



**Figure II.13:** Isothermes d'adsorption de violet cristal d'après le modèle de Freundlich

**Tableau II.7 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich D'après le modèle de Freundlich

	T (°C)	$K_F$	n	$R^2$	Err(%)
Argile purifiée	20	128,12	4,63	0,928	17,89
	40	28,47	35,71	0,8654	22,88
	50	53,62	2,58	0,947	16,43

D'après les résultats des courbes des Figures (II.12), (II.13) et le Tableau (II.6), (II.7):

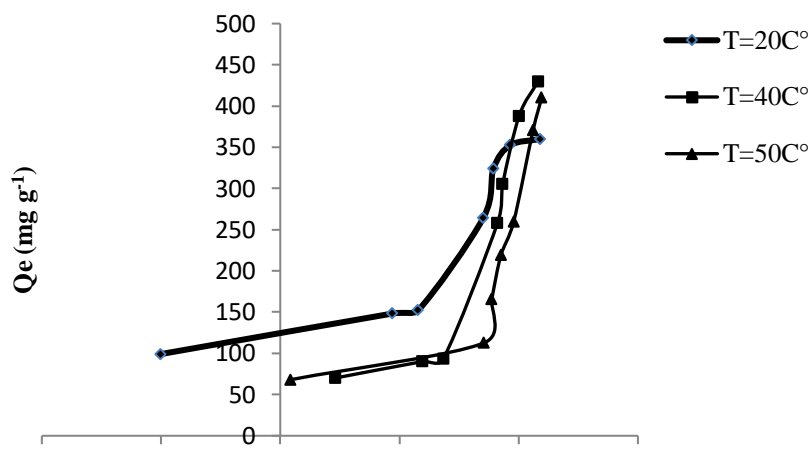
L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère plus bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas  $R^2 > 0,8654$ . Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans quelque cas, atteignant des valeurs aussi élevées que 17%.

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 .9.1.c.Isotherme de Themkin

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.8).



**Figure II.14:** Isothermes d'adsorption de violet cristal d'après le modèle de Temkin

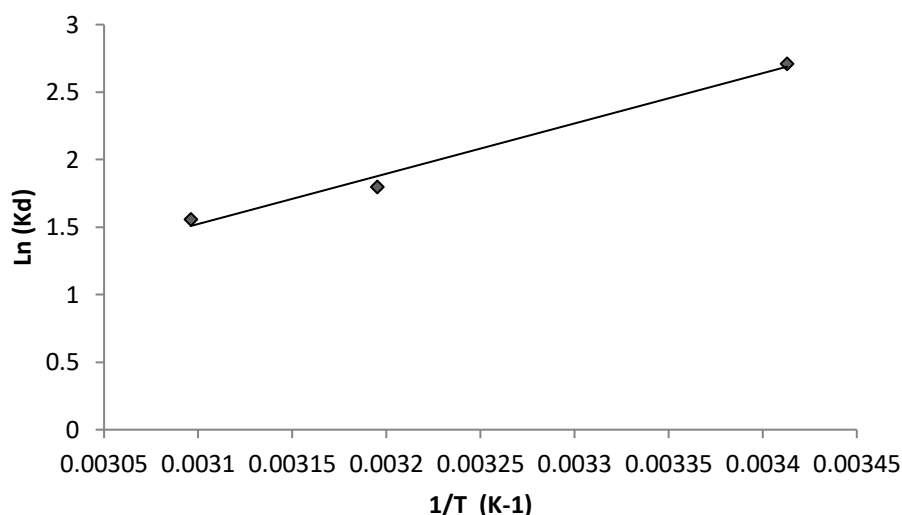
**Tableau II.8 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Themkin

Adsorbant	T (°C)	$B_t$	$K_t$	$R^2$
Argile	20	0,017	24,095	0,724
	40	0,043	0,354	0,792
	50	0,024	1,160	0,552

Nous constatons que le modèle de Themkin ne permet pas d'avoir une représentation satisfaisante pour ce colorant, car les coefficients de corrélation sont égaux à 0,724, 0,792 et 0,552. Et qui ne sont pas insignifiantes pour les trois températures 20, 40, et 50°C.

## II. 10.GRANDEURS THERMODYNAMIQUE

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (II.9)



**Figure II.15 :** Courbe de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du VC sur l'argile purifiée.

A partir des tracés de la figure (II.15) nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau (II.9).

**Tableau II.9 :** paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Violet cristal sur l'argile.

$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T (K)	$\Delta G$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
-30,94	-83,25	293	- 6,54
		313	-4,88
		323	-4,04

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

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

## II.11. COMPARISON DE QUANTITÉS ADSORBÉES DE VIOLET CRISTAL PAR DIFFÉRENTS ADSORBANTS

**Tableau II.10 :** Quantités adsorbée de Violet cristal par différents adsorbants.

Adsorbants	Qm [mg g <sup>-1</sup> ]	References
Bentonite acivée par l'acide	278.80	[14]
Nanoparticles Magnetique CS-MCM	82.20	[15]
Nanoparticles MagnetiqueCS-Glu-MCM	390	[15]
Inner mongoli autonomus bentonite NM-Bt	300	[16]
Argile Maghnia Brute	342 ,20	[17]
Argile Mostaganem purifiée	434,78	Cette étude

Les résultats présentent une bonne capacité d'adsorption, car très supérieure à la majorité d'adsorbants, tels que les sous-produits, matériaux activée par l'acide, minéraux et autres. Ce matériau pourrait de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

## II.12.CONCLUSION

Cette étude montre que notre argile peut éliminer des colorants cationiques des solutions aqueuses prenant compte de certains paramètres expérimentales.

Les résultats expérimentaux montre que :

- La rétention de Violet cristallisée (VC) sur une argile local, l'influence de certains paramètres a été vérifiée et discutée.
- Le taux d'adsorption dépend de pH
- L'équilibre est atteint au bout de 40 minutes de contact
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est de pseudo-second ordre
- L'isotherme d'adsorption de Violet cristal sur l'argile purifiée suit parfaitement le modèle de Freundlich .
- L'élimination de Violet cristal est un processus exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bouali, K. « Adsorption de la margine par l'argile sodée et calcique effluents industriels ».Mémoire de magister. Université Djilali Liabes. Sidi bel Abbas. 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 Innovative Research In Advanced Engineering (Ijrae) Issn:Volume 1Issue 6(July2014). 2349-2163.
- [4] HADJ, A .Née BENSELKA, N. « Synthèses D'argiles Anioniques (Mgfeco3)Par Coprécipitation Et Dégradation Thermique De L'urée EtApplications A L'élimination De Colorants Anioniques Dans Les Effluents Textiles ».Thèse De Doctorat. UniversitéDesSciencesEtDeLaTechnologieUSTO«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. « AdsorptionD'unPolluantOrganiqueSurCharbonActifMicroporeux ». Mémoire De Master. Université M. KhiderDeBiskra. Algérie. 2015.
- [10] OUBAGHA, N. « Décontamination Des Eaux Contenant Les Colorants Textiles EtLes Adjuvants Par Des Matériaux Naturels Et Synthétique ». Mémoire De Magister. UniversitéMouloud MammeriTiziOuzou. Algérie. Novembre2011.
- [11] Rytwo, R.Ruiz-Hitzky, E.Therm, J.Anal.Calorim. (2003). (71) .751.

- [12] Santamaria, J.C. Klein, K.A. Y.H. Wang, E. Prencke, *Can. Geotech.* (2002). (39).233.
- [13] Jaycock, M.J. Parfitt, G.D. « *Chemistry of Interfaces*». Onichester, Ellis Horwood Ltd.1981.
- [14] Amina Aichour, Hassina Zaghouane-Boudiaf Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/ alginate composite to improve its effective elimination of dyes from wastewater, *Applied Water Science* 10-146, (2020).
- [15] Yan H, Li H, Yang H, Li A, Cheng R Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere. *Chem Eng J* 223:402–411, (2013).
- [16] Wei J, Zhu R, Zhu J, Ge F, Yuan P, He H, Ming C Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs. *J Hazard Mater* 166:195–199, (2009).
- [17] Saidi, S., Slamnia, A. Etude des équilibres de la fixation d'un polluant sur une argile locale modifiée. Mémoire De Master. Université de Mostaganem, Algérie (2022).

## 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 cationique) présent dans les effluents industriels. Elle nous a permis, d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance de l'adsorption de ce colorant, de la nature des argiles adsorbantes, du pH, et d'autre part, nous avons pu mettre en évidence les processus probables d'adsorption des colorants cationiques sur les argiles.

L'étude de la rétention Violet Cristal (VC) sur l'argile purifiée été entreprise.

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

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- L'adsorption est favorisée dans un milieu basique (pH =11,06).
- Le temps de contact à l'équilibre est de 40 min.
- La cinétique d'adsorption de VC par l'argile brute suit le modèle pseudo-second ordre.
- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- L'isotherme d'adsorption de colorant VC sur notre matériau suit de manière satisfaisante le modèle de Freundlich.
- Les valeurs  $\Delta G$  d'adsorption étant négative, par conséquent l'adsorption est spontanée et favorable.
- Les valeurs négatives de  $\Delta H$  montrent que la réaction est exothermique.
- 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 Violet Cristal, présent largement dans les effluents industriels.