



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة البحث العلمي والتعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem

كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم هندسة الطرائق

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPM/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des matériaux

ETUDE DES EQUILIBRES DE LA FIXATION D'UN POLLUANT SUR UNE ARGILE LOCAL

Présenté par :

1. M^{elle} SAIDI SABRIA.
2. M^r SLAMNIA ABDELLAH.

Soutenu le 16/ 06/ 2022 devant le jury composé de :

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 ﷻ "notre créateur, pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail.

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

*Nous sommes particulièrement honorées par la présence de mademoiselle **BESSAHA Fatiha** 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 a fin de finaliser se présent mémoire fin d'étude dans des bonnes conditions.

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

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

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

SLAMNIA ABDELLAH & SAIDI SABRIA

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A mes chers parents, ma mère et mon père qui m'ont
continuellement soutenu avec un dévouement sans
bornes et qui m'ont recouru aucun sacrifice tout le long de mes
études.*

A mes sœurs et mon frère

A mes tantes (Aza, Aïcha , Khaïra , Samia)

A mes très chers amis (Imane , Noura , Dalila , Houria)

A tous ceux qui m'aiment

A tous ce que j'aime

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

Saidi Sabria

Dédicaces

Je dédie ce travail :

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

A mes sœurs et mes frère

A mes très chers amis

A tous ceux qui m'aiment

A tous ce que j'aime

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

Slamnia Abdellah

SOMMAIRE

N°		page
	INTRODUCTION GENERALE	01
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	02
	CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE	03
	INTRODUCTION	03
I.1	ARGILES	03
I.1.1	GENERALITE SUR LES ARGILES	03
I.1.2	STRUCTURE ET CLASSIFICATION	03
I.1.3	DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX	04
	Groupe minéraux à 7 A° ou 1 :1 (T-O)	04
	Groupe minéraux à 10 A° ou 2 :1 (T-O-T)	05
	Groupe minéraux à 14 A° ou 2 :1 :1 (T-O-T-O)	05
I.1.4	DOMAINE D'APPLICATION DES ARGILES	07
I.1.5	LA BENTONITE	08
I.1.5.1	PROPRIETE DE LA BENTONITE	08
I.1.5.2	MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITE	09
I.2	LES COLORANTS	09
I.2.1	GENERALITES	10
I.2.2	CLASSIFICATION DES COLORANTS	10
A	CLASSIFICATION CHIMIQUE	10
i	Les colorants azoïques	10
ii	Les colorants anthraquinoniques	10
iii	Les colorants triphénylméthanes	10
I.2.3	UTILISATION DES COLORANTS	11
I.2.4	VIOLET CRISTAL	11
I.2.4.a	DEFINITION	11
I.2.4.b	STRUCTURE CHIMIQUE DU VIOLET CRISTAL	12
I.2.4.c	PROPRIETES ACIDO-BASIQUE	12
I.2.4.d	UTILISATION DE VIOLET CRISTAL	13

I.3	L'ADSORPTION	13
I.3.1	GENERALITES SUR L'ADSORPTION	13
I.3.2	TYPE D'ADSORPTION	13
I.3.2.a	Adsorption physique ou physisorption	13
I.3.2.b	Adsorption chimique ou la chimisorption	13
I.3.3	CINETIQUE D'ADSORPTION	14
I.3.3.a	Modèle pseudo-premier ordre	14
I.3.3.b	Modèle pseudo-second ordre	14
I.3.3.c	Modèle de diffusion intra-particulaire	15
I.3.4	ISOTHERMES D'ADSORPTION	15
I.3.4.a	Classification des isothermes	15
I.3.4.b	Modélisation des isothermes d'adsorption	16
i	Modèle de Langmuir	16
ii	Modèle de Freundlich	17
iii	Modèle de Temkin	18
I.3.5	ETUDE THERMODYNAMIQUE	19
I.4	CONCLUSION	19
	BIBLIOGRAPHIES	20
	CHAPITRE II : ELEMINATION D'UN POLLUANT ORGANIQUE PAR ADSORPTION SUR UNE ARGILE LOCALE	22
	PARTIE I : CARACTERISATION ET TECHNIQUE D'ANALYSE DE L'ABSORBANT (ARGILE)	22
II.1	INTRODUCTION	23
II.2	PRELEVEMENT ET PREPARATION DU MATERIAU ARGILEUX	23
II.3	METHODE DE CARACTERISATIONS, RESULTATS ET INTERPRETATIONS	24
II.3.1	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	24
II.3.2	COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ARGILE BRUTE	25
II.3.3	MESURE DE PH	26
II.4	METHODE D'ANALYSE	26
	BIBLIOGRAPHIES	28

	PARTIE II :TESTS DE SORPTION DU VIOLET CRISTAL PAR L'ARGILE BRUTE	29
II.1	INTRODUCTION	30
II.2	ADSORPTION DE VIOLET CRISTAL PAR UNE ARGILE	30
II.2.1	CONDITION OPERATOIRES	30
II.2.2	BALAYAGE	33
II.2.3	COURBE D'ETALONNAGE	33
II.2.4	EFFET DE RATION SOLIDE / SOLUTION	34
II.2.5	EFFET DU pH	35
II.3	CINETIQUE D'ADSORPTION	36
II.3.1	Modèle de pseudo premier ordre	36
II.3.2	Modèles du pseudo deuxième ordre	38
II.3.3	Modèle de diffusion intra-particulaire	40
II.4	ISOTHERME D'ADSORPTION	41
II.4.1	MODELISATION DES ISOTHERMES	43
II.4.1.a	Isotherme de Langmuir	43
II.4.1.b	Isotherme de Freundlich	45
II.4.1.c	Isotherme de Temkin	47
II.5	GRANDEURS THERMODYNAMIQUE	52
II.6	COMPARISON DE QUANTITES ADSORBEES DE VIOLET CRISTAL PAR DIFFERENTS ADSORBANTS	54
II.7	CONCLUSION	55
	RÉFÉRENCES BILIOGRAPHIQUES	56
	COCLUSION GENERALE	57

RESUME

Cette étude a porté sur l'adsorption d'un colorant cationique violet cristal (VC) à la surface d'une argile bentonite, en étudiant les isothermes, cinétiques, thermodynamiques et d'adsorption pour déterminer les mécanismes de rétention. Les paramètres affectant le système ont été déterminés, tels que le pH, la masse d'adsorbant, le temps d'équilibre, et la concentration initiale du colorant. l'équilibre atteint après 30 min, le modèle de Freundlich exprime mieux le type d'adsorption ; Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique et spontané avec un désordre croissant à l'interface solide-solution. Les résultats indiquent que ce type de l'argile est approprié pour être utilisé comme un excellent et économique adsorbant pour éliminer un polluant violet cristal.

SUMMARY

This study focused on the adsorption of cationic crystal violet (CV) dye on the surface of bentonite clay and on the study of isotherms, kinetics, thermodynamics and adsorption to determine the mechanisms retention. Parameters affecting the system, such as pH, adsorbent mass, equilibrium time and initial dye concentration, were determined. Equilibrium reached after 30 min, the Freundlich model best expresses the type of adsorption; The values of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic and spontaneous with increasing disorder at the solid-solution interface. The results indicate that this type of clay is suitable as an excellent and economical agent for removing crystal violet contaminants.

نبذة مختصرة

ركزت هذه الدراسة على امتصاص صبغة الكريستال البنفسجي الكاتيوني (VC) على سطح طين البنتونيت ودراسة متساوي الحرارة، والحركية، والديناميكا الحرارية، والامتزاز لتحديد آليات الاحتفاظ. تم تحديد المعلمات التي تؤثر على النظام، مثل الأس الهيدروجيني وكتلة الممتزاز ووقت التوازن وتركيز الصبغة الأولي. التوازن الذي تم التوصل إليه بعد 30 دقيقة، فإن نموذج Freundlich يعبر بشكل أفضل عن نوع الامتزاز؛ تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية ماصة للحرارة وعفوية مع اضطراب متزايد في واجهة المحلول الصلب. تشير النتائج إلى أن هذا النوع من الطين مناسب كعامل ممتاز واقتصادي لإزالة ملوثات الكريستال البنفسجي.

INTRODUCTION GENERALE

Le monde est confronté actuellement à une pollution importante, conséquence d'un développement technologique effréné. C'est ainsi que de très grandes quantités de substances dites xénobiotiques (composés organochlorés, pesticides, colorants...) sont déversées dans la nature. Parmi celles-ci, les colorants représentent une bonne partie, dans la mesure où plus de 3000 types trouvent application dans différents secteurs industriels.

Un polluant est un élément introduit dans un écosystème et contribuant à dégrader sa qualité, à perturber son fonctionnement ou à contraindre ses usage [1].

Le choix de ces polluants et des micropolluants résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimie, pharmaceutique, papetière, plastique, textel ;agroalimentaire etc..).

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel. L'intérêt accordé à ces matériaux se justifie par l'importance de leur surface développée, par la présence de charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et une large disponibilité dans la nature (plus de 99% de la composition du sol) [2].

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

L'adsorption , est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue l'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Parmi tous les traitements proposés, l'adsorption est l'une des méthodes la plus largement utilisée pour l'élimination de polluants des eaux contaminées. L'adsorption est un procédé de choix pour traiter les effluents industriels et un outil utile pour protéger l'environnement [4,5].

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, la température) et validation les différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption .A l'issue de ce travail, une conclusion générale.

BIBLIOGRAPHIE

[1] MUSTAPHA, DJ. « Argile de magnia : purification et adsorption de polluants ». Thèse De Doctorat, Université Oran, Algérie ,2014.

[2] ZAHAF, F. « Etude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées A L'adsorption Des Polluants ». Thèse De Doctorat, Université Mustapha Stambouli De Mascara, Algérie ,2017.

[3] RASMAL, H. KERMANE, Z. « Etude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite ». Thèse de Licence, Université Dr. Moulay Tahar, SAIDA, Algérie,2015.

[4] BENAMRAOUI, F. « Elimination des colorants cationique par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture ». Mémoire De Magistère, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS , Algérie,2014.

[5] AMIROUCHE, L. « Etude Du Pouvoir De Sorption Du Cuivre (II), Du Zinc (II) Et Des Polyphénols Par Les Bentonites Sous L'effet Des Irradiations Micro-Ondes ». Mémoire De Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

I.1.ARGILES

I.1.1. GENERALITE SUR LES ARGILES

L'abondance naturelle et la disponibilité des matériaux argileux en ont fait une des matières premières les plus utilisées à travers le temps et les âges, avec emploi à des fins aussi diverses que variées : poterie, matériaux de construction, arts plastique, protection thermiques, adsorbants, catalyseurs, etc... L'argile est un produit fin dont les constituants sont invisibles à l'œil .C'est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre .Elle se forme le plus souvent par altération des minéraux divers (sable , calcaire....), parmi les quels se trouvent un ou plusieurs minéraux argileux.

Le terme « Argile » dérive selon les grecs de « Argos » qui signifie matière blanche .En terme minéralogique, ce sont des particules dont le diamètre est inférieur à $2\mu\text{m}$, elles s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins susceptibles de donner une pâte avec l'eau [1].

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

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [2].

L'industrie de la matière grasse, dans l'industrie des papier, des peintures, dans la fonderie et la catalyse, adsorption de matières organiques et pigments.

I.1.2. STRUCTURE ET CLASSIFICATION

« P. MANGHIN », dès 1928, l'un des premiers chercheurs, a défini la composition chimique et la nature de la maille de certaines argiles . Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique avec une composition chimique variable dont la formule générale est : $\text{Al}_2\text{O}_3 \dots \text{SiO}_2 \dots n\text{H}_2\text{O}$ [3].

Les argiles sont classées en fonction de la nature de l'empilement des feuillets, des

substitutions, de la charge et du remplissage de l'espace inter foliaire.

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

- Couche tétraédrique : composé principalement de silice (SiO_4), dont l'oxygène occupe le sommet et la silice occupe le centre [4].
- Couche octaédrique : constitue principalement d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_6$ dont l'oxygène ou Les groupes hydroxyles occupent les sommets d'octaèdre et l'aluminium occupe le centre.
- Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau.

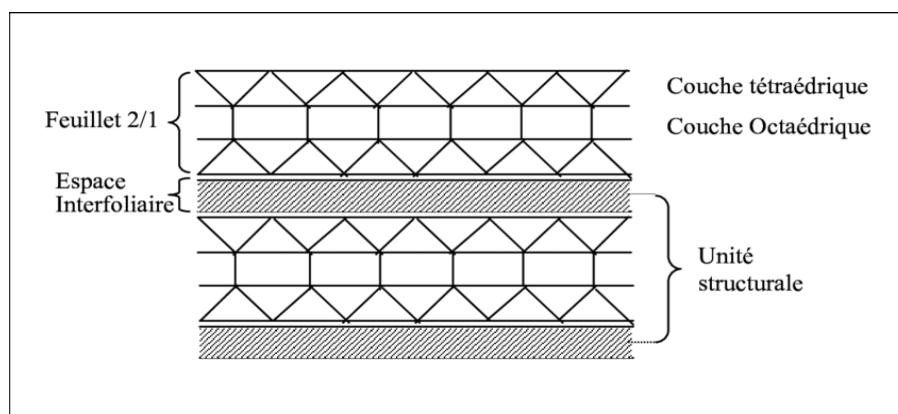


Figure I.1: Structure élémentaire de feuillet d'argile. [5]

I.1.3. DIFFERENTS TYPES DE MINERAUX ARGILEUX

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

Groupe minéraux à 7 Å ou 1 :1 (T-O)

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

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

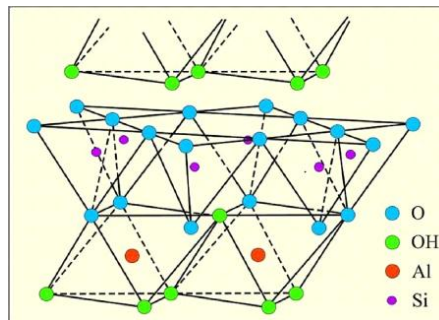


Figure I.2: Minéraux argileux de type 1:1.

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

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

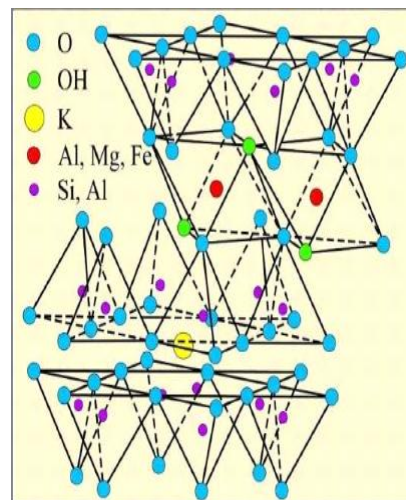


Figure I.3: Minéraux argileux de type 2:1.

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

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

Exemple : Chlorite (Figure I.4)

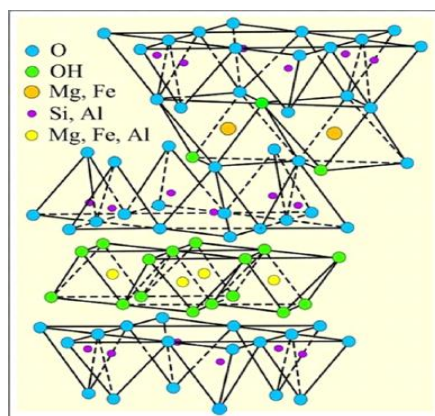


Figure I.4: Minéraux argileux de type 2:1:1.

Tableau suivant résume la classification des argiles:

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

Type	Groupe	Sous groupe	Espèces	Formules
1 : 1	Kaolinites	Kaolinites	Dichite, nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			métahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
			$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$	
	Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	
Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	
	Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	
Smectites	SmectitesDioctaédriques	montmorillonite	$(Al, 67Mg, 33)Si_4O_{10}(OH)_2$	
	Smectitestrioctaédriques	Saponite	$Mg_3(Si_3, 67Al, 33)O_{10}(OH)_2$	
2 : 1	Vermiculites	vermiculite dioctaédrique	vermiculite dioctaédrique	$(Al, Fe...)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
		Micas Dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
2 : 1 : 1	Chlorite	Chlorite trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg, Fe...)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

I.1.4.DOMAINE D'APPLICATION DES ARGILES

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

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

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

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

I.1.5.BENTONITE

L'argile de bentonite est produit issu de cendres volcanique datant de plusieurs million d'années. Ses gisements sont répartis aux États-unis, notamment dans le Wyoming, au Texas et en Utah. Une argile bentonite de qualité doit être de couleur blanc . Sa poudre est très fine et elle ne doit présenter aucun parfum spécial.

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

* La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que fois de cendres volcaniques, d'après la Thèse de G.Millot, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et PH légèrement ou nettement alcalin [10].

I.1.5.1. propriete de la bentonite

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

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

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

2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-

vis des ions OH⁻.

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

4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) [11].

I.1.5.2. MINERAL ARGILEUX 2:1 DE TYPE MONTMORILLONITIQUES

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

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

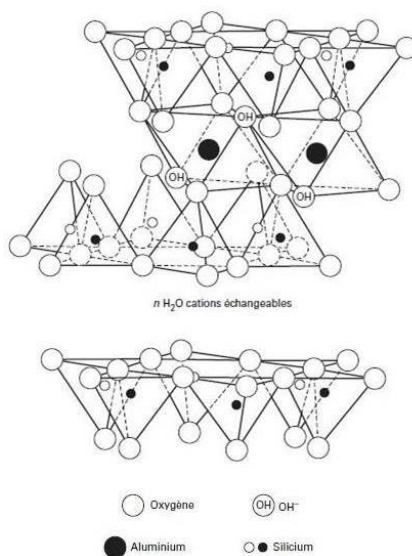


Figure I.5. Représentation structurale de la montmorillonite.

I.2. LES COLORANTS

I.2.1. GENERALITES

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

- Avant le début de synthétises de colorant on a utilisé des colorants naturels. A l'heure actuelle des milliers de colorants sont misent à l'utilisation dans plusieurs domaines, cette utilisation doit répondre à des critères bien définis tel que la résistance thermique ou chimique... etc [18].

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

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

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

- Le chromogène possède un deuxième groupe nommé auxochrome, ces groupe ont la faculté de s'ioniser tel que NH_2 , OH , COOH , SO_3H . En effet, les auxochromes ont la propriété d'augmenter la coloration

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

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-\text{N} = \text{N}-$)	Amino($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Methylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Demethylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{OH}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulphure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.2. CLASSIFICATION DES COLORANTS

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

A. CLASSIFICATION CHIMIQUE

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore :

i. Les colorants azoïques

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

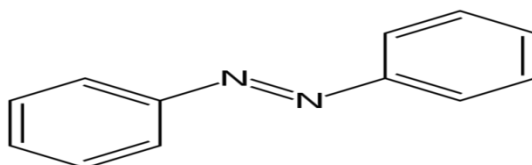


Figure I.6: Molécule d'un colorant azoïque.

ii. Les colorants anthraquinoniques

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

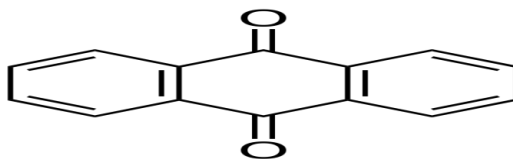


Figure I.7: Molécule d'un colorant anthraquinonique.

iii. Les colorants triphénylméthanés

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

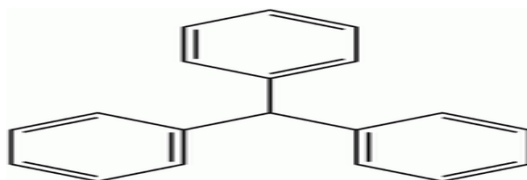


Figure I.8: Structure du colorant triphénylméthane.

I.2.3. UTILISATION DES COLORANTS

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

➤ **Dans l'industrie**

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

➤ **Dans la chimie**

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

I.2.4. VIOLET CRISTAL

I.2.4.a. DEFINITION

Le VC est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également basic violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanes. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier [21].

Dans le tableau I-3 on trouve quelques propriétés physico-chimiques de ce colorant.

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

Dénomination	Violet cristal
Symbole	VC
Appellation chimique	Chlorure de méthylrosaniline-Basic violet3
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse molaire (g/mol)	$407,979 \pm 0,025$ g/mol (C 73,6%, H 7,41%, Cl 8,69%, N 10,3%)
Solubilité	Élevée 4 g.L^{-1} (eau, 25°C)
Pureté(%)	> 90
λ_{max}	590 nm
pH	5,9
pKa	0,8
Couleur	Forme acide (jaune) ;zone de virage (pH=0,0 à pH=1,8) ;pH > 1,8 forme basique (bleu-violet),pH > 9 (transparent)

I.2.4.b. STRUCTURE CHIMIQUE DU VIOLET CRISTAL

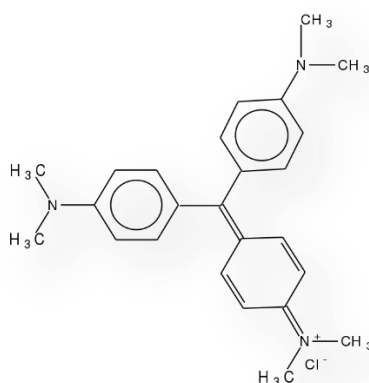


Figure I. 13 : Structure chimique du violet cristal

I.2.4.c. PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUE

Le violet cristal est utilisé comme indicateur acido-basique. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a une couleur bleu-violet avec un maximum d'absorbance à 590 nm et un coefficient d'extinction de $87\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [23]. La couleur du colorant dépend de l'acidité de la solution. A un pH de +1,0, le colorant est vert avec des maxima d'absorption à 420 nm et 620 nm, tandis que dans une solution fortement acide (pH -1,0), le colorant est jaune avec un maximum d'absorption à 420 nm.

I.2.4.d. UTILISATION DE VIOLET CRISTAL

Il est utilisé surtout en microbiologie :

- dans la coloration de Gram ;
- dans certains milieux sélectifs (par exemple, dans la gélose de Drigalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif). Sa couleur se rapproche des pétales de la gentiane dont il tire son nom.
- colorant textile, papier et histologique.
- alternative au bleu brillant de Coomassie (CBB) dans la coloration des protéines séparées par SDS-PAGE.

I.3. ADSORPTION

I.3.1. GENERALITE SUR L'ADSORPTION

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

I.3.2. TYPE D'ADSORPTION

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

I.3.2.a. Adsorption physique ou physisorption

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

I.3.2.b. Adsorption chimique ou la chimisorption

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

I.3.3. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

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

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

I.3.3.a. Modèle pseudo-premier ordre

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

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

Avec:

Q_e : quantité de soluté adsorbé 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⁻¹).

Après intégration, l'équation s'écrit :

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

I.3.3.b. Modèle pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Il est exprimé selon l'équation suivante:

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

Avec :

K_2 : constante de vitesse de second ordre (mg.g⁻¹.min⁻¹).

Après intégration, l'équation s'écrit:

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

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

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [24].

Il est exprimé selon l'équation suivante :

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

Où :

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

l : l'ordonnée à l'origine.

I.3.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

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

I.3.4.a. Classification des isothermes

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée. Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types figure (I.13) [25].

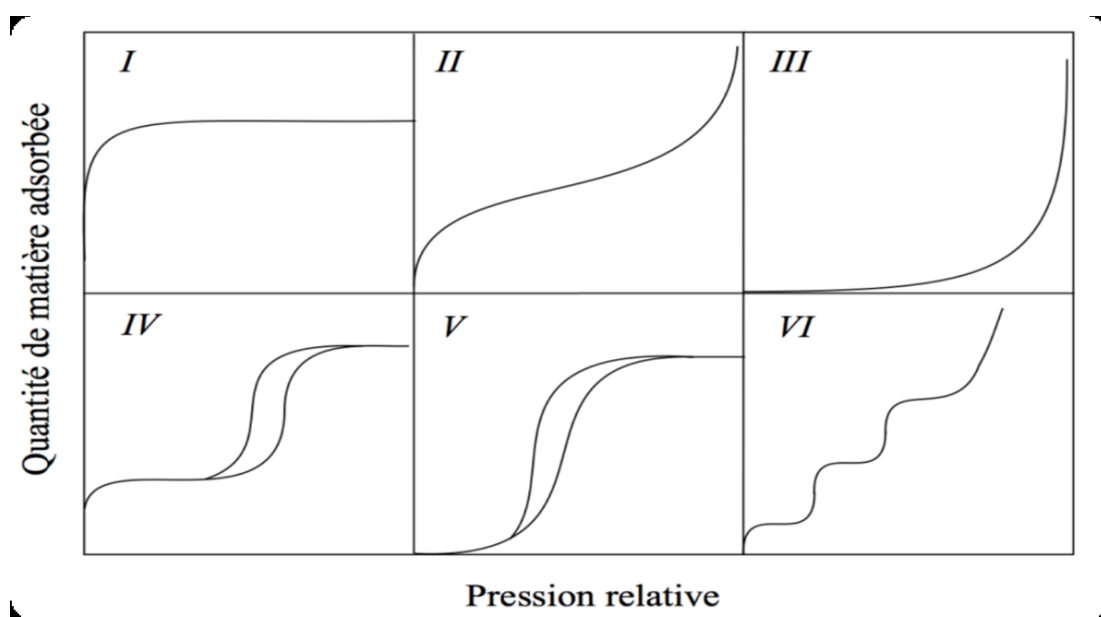


Figure I.14: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [26].

- **L'isotherme de type I:** correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (rayon des pores < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant ; une adsorption en monocouche correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [27].
- **L'isotherme de type II:** correspond à l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (r supérieur à 20 nm) ou macroporeux. La formation de la monocouche (remplissage demicropores) est suivie d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.
- **L'isotherme type III:** caractéristique d'une attraction faible mais suffisante entre l'adsorbant et les molécules adsorbées pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface. On le rencontre dans les mêmes cas que le type II [28].
- **L'isotherme de type IV:** pour les adsorbants méso-poreux. Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des méso-pores par condensation capillaire. Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V.
- **Les isothermes de type V:** pour les adsorbants méso-poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les faibles pressions. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso-pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- **Les isothermes de type VI:** Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches se forment les unes après les autres [29].

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

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

i. Modèle de Langmuir:

C'est le premier modèle proposé, il est basé sur les approximations suivantes:

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption ;

- l'adsorption se fait en monocouche complètement saturée et limitée à la monocouche.
- Il n'y a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante:

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

Avec:

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

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

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

K_L : Constante de Langmuir (l/mg).

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

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

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

ii. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution. Elle se présente sous l'énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [30]

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 :

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

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 : [31]

- $1/n=1$ 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

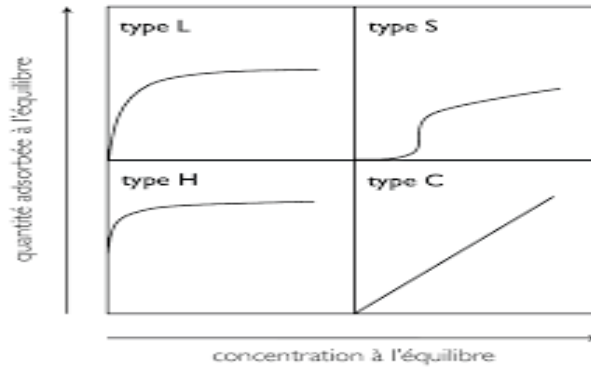


Figure I.15: Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

iii . Modèle de temkin :

Temkin et pyzhev [32] considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule :

$$q_e = B \ln(aC_e) \quad (\text{I.10})$$

La linéarisation de l'eq. I.6 est la suivante :

$$q_e = B \ln Kt + B \ln C_e \quad (\text{I.11})$$

$$q_e = RT Bt \ln Kt + RT Bt \ln C_e \quad (\text{I.12})$$

Où

Bt : constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (j/mol),

Kt : constante de l'isotherme de Temkin (L/mg),

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

T : température (K),

Ce : concentration à l'équilibre (mg/L).

I.3.5. ETUDE THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être considérés pour déterminer le processus sont l'entropie standard (ΔS°), les changements de l'enthalpie standard (ΔH°) et l'énergie standard libre (ΔG°) due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface solide-liquide.

ΔG : Enthalpie libre de l'état final – enthalpie libre de l'état initial.

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{I.13})$$

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:

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (\text{I.14})$$

Avec:

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

R : constante des gaz parfaits

T : température (K)

La variation d'entropie (ΔS) 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 structure chimique. Le principe de l'adsorption a été également brièvement discuté, entre forces d'adsorption et les isothermes en phase liquide. Nous avons également rapporté les propriétés physicochimiques de VC, car elle sera adsorbée par l'argile.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.Caillère et S.Henin, «Minéralogie des argiles »,1^{ère} édition masson, Paris,(1963).
- [2] HERNANDEZ,G M. « Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'image».Thèse de doctorat , p17(2002).
- [3]BEKKOUCHE BENZIANE,Z. « Recuperation de métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée :cas du cuivre et du plomb », Mémoire de magister.Université de oran.Algérie .2006
- [4]Jozja, N. « Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multiéchelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité », Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2003.
- [5]R.Calvet, « Le sol, propriétés et fonctions. Tome I : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Dunod, Paris, 2003.
- [6]Bakhti, A M. Saïd, O. Sorption of Chromate Ions on a Calcined Synthetic Hydrotalcite. Water Quality Research Journal of Canada. (2005),(40), 177 – 183.
- [7] J.J. FRIPIAT , A.Servais , A.Léonard , bull.Soc. Chim,France , 617-644.(1962).
- [8] El. Guendi, M.S.Ads.Sci.Technol,13,295-303,(1995).
- [9] J.Lebek,W.Wardyslaw, cell.Chem.Technol,30,213-221.
- [10] J. J. FRIPIAT. Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, Bull. Soc. Chim . France. (1962),617-644.
- [11] BRINDLY, G.W. RAY S. Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Minéral. (1964),(49),106 -119
- [12] D.Salvetat, An . Physic .Chem, 2, 378, (1847)
- [13] C.W.Davis et H.C.Vacher, Technical Papier N°438.U.S Bureau Minis Washington,(1928).
- [14] J.H.Erylander, Rev.Prod.Chim et Acta.Sc,32,325(1929).
- [15] H.Hoffman, K.. Endel, D.Wiln et Z.Krist, 86,340-348, (1933).
- [16] S.B.Hendricks, J.Geol,50, 276-296,(1942).
- [17] C.E.Marshal et Z.Krist,91, 433-439, (1935).
- [18] Aderonke, A A.Idowu, O A. Olugbenga, S B. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Applied Water Science.(2007),(7) ,543-568.
- [19] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorant, Faculté des sciences, agadir (2008).
- [20] Crepy M.N (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [21] N. Bouaniba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, thèse de doctorat, université costantine 1, 2014.
- [22] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S Bello, 2014. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. Water Resour. Ind. 6, 18-35.
- [23] Adams, E. Q.; Rosenstein, L..The color and ionization of crystal-violet.(1914). *J. Am. Chem. Soc.* **36** (7): 1452–1473.
- [24] Weber.WJ, Morris.JC: Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the Sanitary Engineering Division 1963;89:31-60.

- [25] FOLLIVI, K. A. « Caractérisation Des Matériaux Adsorbants Pour Le Stockage De L'hydrogène » ; Thèse de doctorat. Université du Québec a Trois Rivières .Août 2015.
- [26] SONIA Lequin, Etude De L'adsorption Et De La Diffusion, En Phase Gazeuse, De Petites Molécules Actives Du Vin Dans Le Liège, Thèse De Doctorat, Université De Bourgogne, Décembre 2010.
- [27] BACHA Leila Et AICHOUY Lydia ; Etude Cinétique Et Thermodynamique De Procédé D'adsorption Du NET Sur L'argile Et Modélisation Pour Une Surface De Réponse ; Mémoire De Master ; Université A. MIRA – Bejaïa ; Juillet 2017.
- [28] VALERIE Mouton – Chazel ; Analyse Des Processus D'adsorption A L'interface Solide – Gaz Par L'étude Du Phénomène De Polarisation ; Thèse De Doctorat ; Université Montpellier II ; Octobre 1994.
- [29] ZIANI Hanane Et OUAZZANI Fatima Zohra ; Etude De L'adsorption Du Cuivre (II) Sur Les Argiles De Maghnia Et De Saida ; Mémoire De Master Université Dr Moulay Tahar De Saida.
- [30] Freundlich .H: Ueber die adsorption in loesungen . Engelmann, Leipzig, 1906.
- [31] Ming, Q. Qing-Ping, j. Xiao-ying, w. Zu-liang, j C. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. Hazardous Materials. (2009). (170).332–339
- [32] Temkin M.J, Pyzhev V, Recent modifications to langmuir Isotherms, Acta Physicochim. USSR12, 217-222, 1940.

CHAPITRE II

Etude expérimentale

Partie I

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

II.1. INTRODUCTION

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

II.2. prélèvement et préparation du matériau argileux :

Le matériau argileux que nous avons utilisé dans notre travail est une bentonite locale riche en montmorillonite ; elle provient du gisement de Roussel (ville de Maghnia-Algérie) (Figure II.1).



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

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

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



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

II.3.Méthode de caractérisations, Résultats et Interprétations

II.3.1. Spectroscopie Infrarouge

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

Le spectre infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre de type « Shimadzu Prestige-21» (qui se trouve au sein de laboratoire de recherche SEA2M, université de Mostaganem), sur une gamme de fréquence de 400 à 4000 cm^{-1} , nous avons préparé le mélange à analyser en utilisant la technique de la pressé). Pour cela, l'adsorbant a été intimement mélangé avec environ 100 mg de KBr sec en poudre.



Figure II. 3. technique des pastilles

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

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

Groupement OH

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

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

Liaison Si-C

➤ Bande située entre 1400 et 1500 cm^{-1} est attribuée au cisaillement asymétrique de la liaison Si-C, confirmant ainsi l'intégrité de la liaison covalente des chaînes alkyles dans le matériau.

Liaison Si-O

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

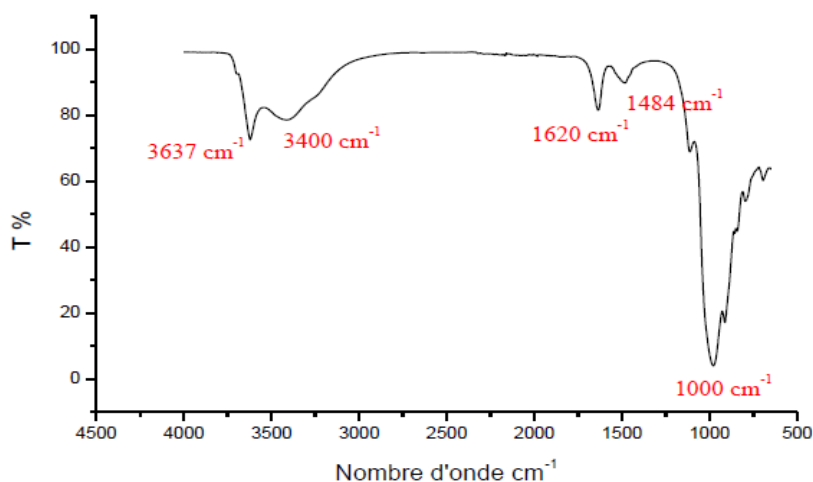


Figure II.4. Spectre FTIR de l'argile brute.

II.3.2. Composition chimique de l'argile brute

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière : Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme de rayons, c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

La composition en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques.

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

Tableau II.1.Composition chimique de bentonite.

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ti ₂ O	Perte au feu (P.F)
% en poids	64,00	19,02	3,34	0,01	2,97	1,98	0,66	0,20	7,34

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

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

Le rapport de % de sodium sur celui de calcium indique que cette dernière est de type sodique.

II.3.3. Mesure de pH

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

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

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

Absorbant	pH
Argile brute	09.65

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

II.4.METHODE D'ANALYSE

L'analyse spectrophotométrie UV-Visible (OPTIZEN) Figure (II.5) est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par milieu (solution), en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert :

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

Avec:

A: Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C: Concentration du soluté.

L: Epaisseur de la cellule optique.

I: Intensité du faisceau émergent de la solution.

I_0 : Intensité du faisceau incident.



Figure II.5: spectrophotométrie UV Visible

BIBLIOGRAPHIE

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

Partie II

Etude des équilibres de la fixation

D'un polluant sur une

Argile locale

II.1. INTRODUCTION

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

II.2. ADSORPTION DE VIOLET CRISTAL PAR UNE ARGILE

II.2.1. CONDITION OPERATOIRES

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, le protocole se déroule comme suit : une masse connue 0,02 g de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution de violet cristal à pH = 9,65 et à la concentration désirée sous une agitation constante de $700 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$. La fluctuation de températures ambiant à $T = 20^\circ\text{C}$, dans le l'équilibre est atteint au bout de 30 minutes. 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 pH, du ratio solide/solution 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'adsorbant en (mg g^{-1}).

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

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

V : Le volume de la solution(L).

M :Laquantité 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 (mg g^{-1})

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

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau (II.3) regroupe l'ensemble des conditions opératoires

Tableau II.3 : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de l'argile brute.**1 / PH**

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
30	200	1	3,07 5,45 7,3 9,65 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)
3	200	1	9,65	20 40 50
5				
10				
20				
30				
40				
60				
120				
240				

3 / isotherme

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
30	80	1	9,65	20 40 50
	100			
	150			
	200			
	300			
	350			
	400			

II.2.2. BALAYAGE

Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de Violet cristal, un balayage entre 400 et 800 nm est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre OPTIZEN, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}). Le spectre de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure (II.6).

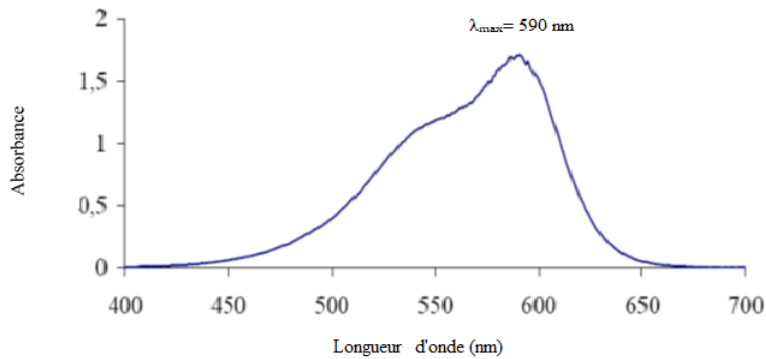


Figure II.6 : Evolution du spectre d'absorption de violet cristal en fonction de la longueur d'onde

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 λ_{\max} sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

II.2.3. COURBE D'ETALONNAGE

Nous avons préparé une solution mère de concentration de 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 $0,2 < \text{ABS} < 0,8$. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre OPTIZEN. La figure (II.7) met en évidence la courbe d'étalonnage.

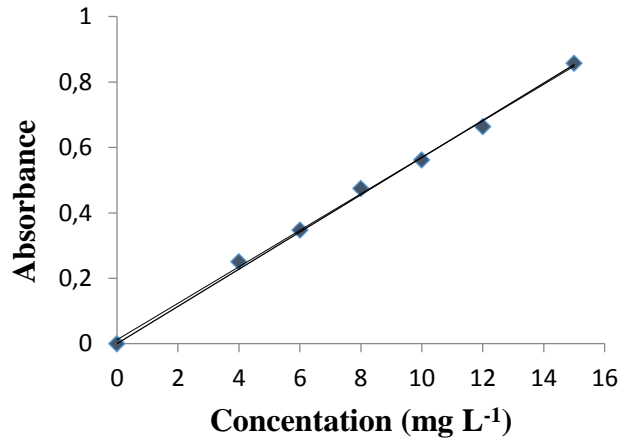


Figure II.7: Courbe d'étalonnage de Violet cristal établie à 590 nm .

II.2.4. EFFET DE RATION SOLIDE / SOLUTION

Effet du ratio solide/solution (Effet de la dose)

L'influence du ratio solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur la figure (II.8)

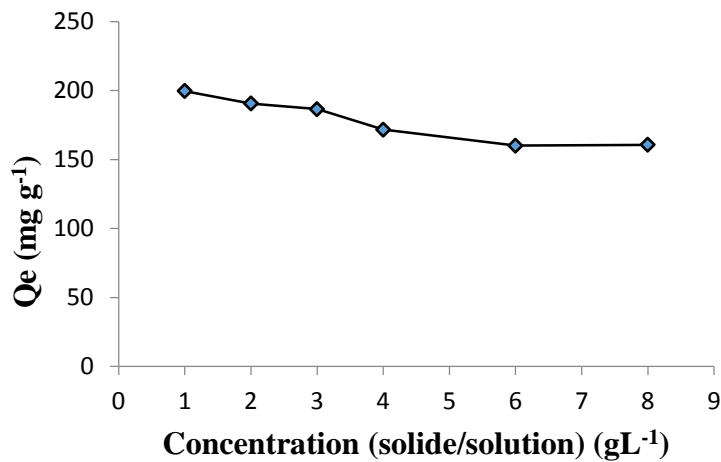


Figure II .8: Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du violet cristal

Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Le maximum est obtenu pour un ratio de 1 g/L. Ce dernier sera pris en considération pour la suite des travaux.

II.2.5. EFFET DU pH

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

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH: 3,07; 5,45 ; 7,3 ; 9,65 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^{-1} dans des béchers de 250 mL, à la température constante 20°C . L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant soit quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré ou gouttes de la soude (NaOH) concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Le résultat obtenu lors de ces essais, sont présentés sur la figure (II.9) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

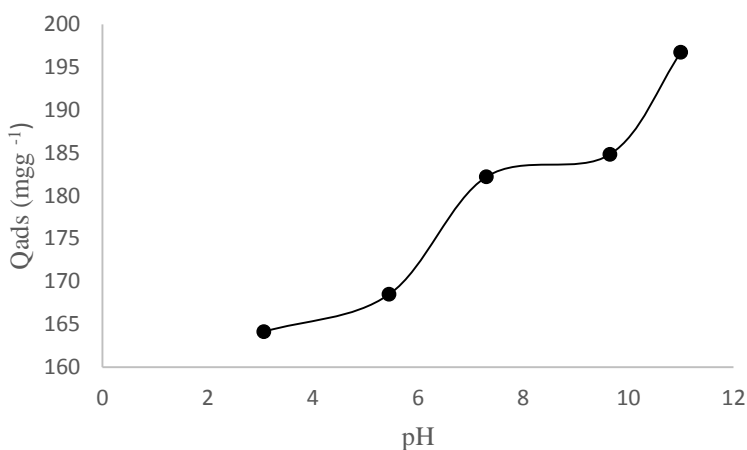


Figure II.9: Influence de pH sur l'adsorption du violet cristal par l'argile brute

Les résultats obtenus montrent que la rétention de VC a été très influencée par le pH, la quantité adsorbée augmente avec l'élévation du pH jusqu'à $\text{pH} = 7,3$; Puis elle augmente rapidement dans la gamme de $\text{pH} = 9,65$ à $\text{pH} = 11,06$ où elle atteint une valeur optimale de $196,70 \text{ mg g}^{-1}$.

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 11,06 figures (II.9).

II.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 contact [1,2].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur la figure (II.10)

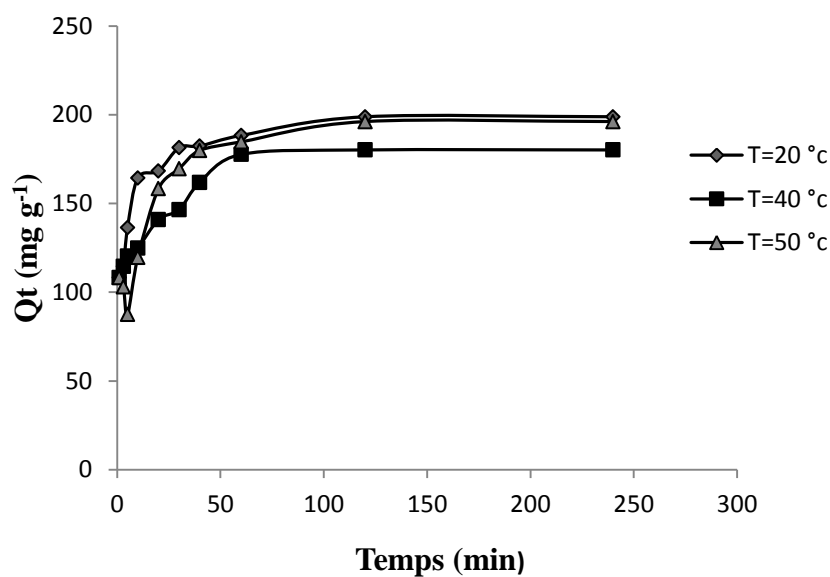


Figure II.10 :Cinétique d'élimination de Violet cristal par l'argile à pH = 11,06

II. 3.1. Modèle de pseudo premier ordre

L'application du modèle est illustrée sur la figure (II.11) ;

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau (II.4).

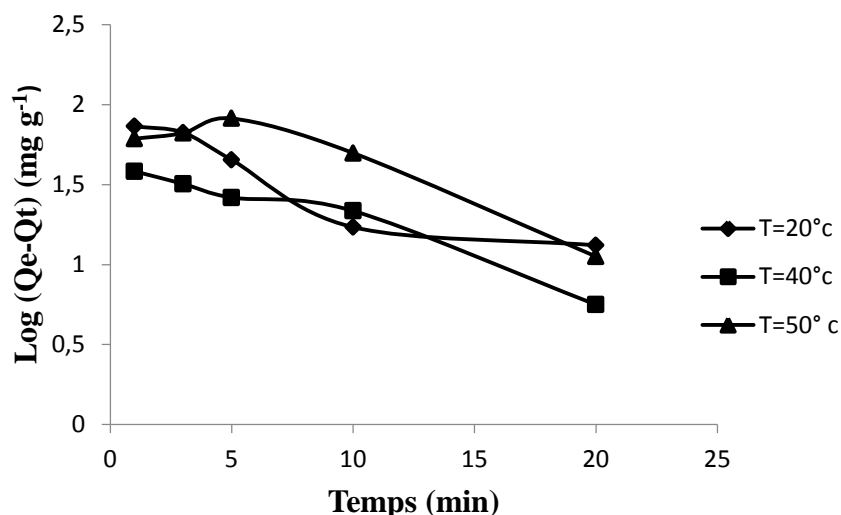


Figure II.11: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption du VC sur l'argile brute

Tableau II.4 : 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	181,560	71,614	0,0345	0,894
40	146,554	70,794	0,0253	0,979
50	169,610	111,429	0,0483	0,932

Nous constatons qu'une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales Q_{exp} et calculées Q_{cal} . ce modèle ne s'applique pas avec nos résultats, le coefficient de détermination R^2 est insignifiant pour température 20, et significatifs pour les deux températures 40, et 50°C.

II.3.2. Modèles du pseudo deuxième ordre

La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t figure (II.12), $1/Q_e$ et $1/K_2.Q_e^2$ sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à

l'origine, Les paramètres sont présentés dans le tableau (II.5).

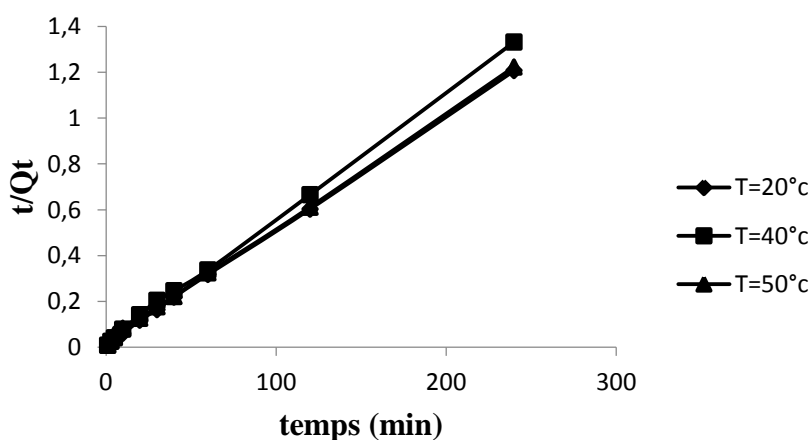


Figure II.12 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption du VC sur l'argile brute

Tableau II.5: Paramètres du modèle de pseudo- second ordre vis à vis de l'adsorption de violet cristal par l'argile.

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
20	181,560	181,55963	397,280702	0,166	0,654
40	146,554	146,55909	397,097544	0,152	0,658
50	169,610	169,61235	391,87808	0,169	0,624

Les résultats montrent que l'adsorption ne suit pas le modèle de pseudo-second ordre, les coefficients R^2 étant inférieur ou égale 0,658. Ce modèle dépend du couple adsorbat-adsorbant. En considérant la vitesse initiale, h , l'argile adsorbe très rapidement. Cette vitesse est égale à 5,472 ; 3,264 et 4,861 mg g⁻¹ min⁻¹, respectivement. Ceci signifie que les molécules de violet cristal diffusent beaucoup plus rapidement à l'intérieur de l'argile, au début du processus.

II.3.3. 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 [3] 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.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau (II.6).

Tableau II.6 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire vis à vis de l'adsorption du Violet Cristal par l'argil

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{exp} (mg/g)	K _{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R ²
Argile	20	181,5596	13,14	109,5	1
	40	146,5596	8,752	99,54	0,988
	50	169,6101	12,12	157,9	0,996

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de VC suit parfaitement le modèle de diffusion intra-particulaire car les valeurs de R² sont supérieures à 0,988.

II.4. ISOTHERME D'ADSORPTION

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

Les isothermes d'adsorption de Violet Cristal (VC) à 20, 40 et 50 °C, par notre matériau, sont représentées sur la figure (II.13), en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g^{-1}), en fonction de la quantité de VC restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 30 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. [4] 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.

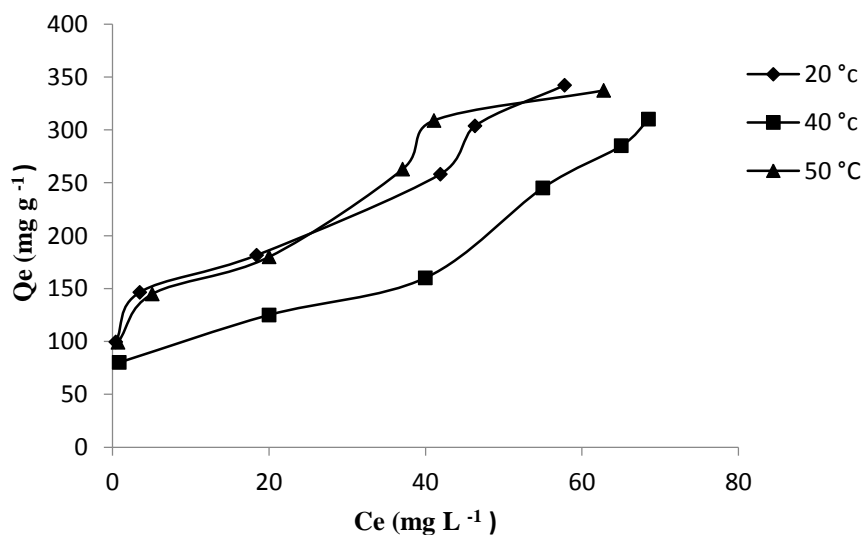


Figure II.13 : Isotherme d'adsorption du Violet Cristal sur l'argile

On remarque:

- 1- La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale.
- 2- La capacité d'adsorption maximale est de l'ordre de $342,20 \text{ mg g}^{-1}$ à $T = 20 \text{ °C}$
Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente ; Une Température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants.
- 3- 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.4.1. MODELISATION DES ISOTHERMES

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich et ceux 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 deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

De nombreux modèles mathématiques existent dans la littérature pour décrire les relations graphiques du phénomène de l'adsorption. On peut citer particulièrement [5] :

II.4.1.a. Isotherme de Langmuir

Les résultats et les paramètres de linéarisation figurent dans la figure (II.14) et le tableau (II.7).

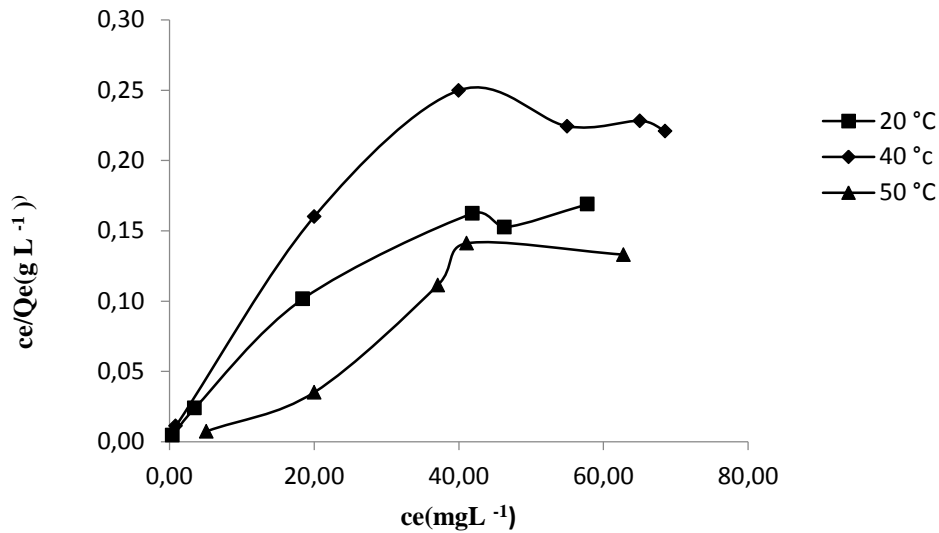


Figure II.14: Isothermes d'adsorption de Violet cristal d'après le modèle de Langmuir

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_{exp} : Quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : Quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : Nombre de données expérimentales.

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

Adsorbant	T (°C)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Erm (%)
Argile brute	20	344,827	0,141	0,928	27,42
	40	375,142	0,042	0,706	29,91
	50	400,00	1,086	0,822	28,64

On remarque que les valeurs des coefficients de corrélation de modèle de Langmuir est n'pas adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant de Violet Cristal sur l'argile brute dans le domaine des concentrations étudié, $R^2 \geq 0,706$, donc l'adsorption est linéaire, quoique l'erreur soit quelque peu élevée. Un bon accord entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation de Violet Cristal par un matériau de l'argile.

II.4.1.b. Isotherme de Freundlich

Les résultats et les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés dans le tableau (II.8).

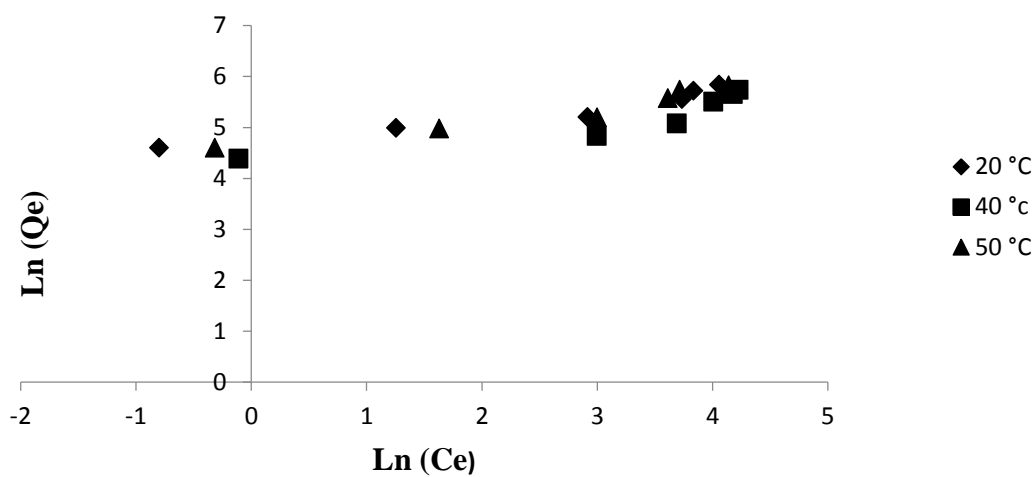


Figure II.15: Isothermes d'adsorption de violet cristal d'après le modèle de Freundlich

Tableau II.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Adsorbat	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm(%)
Argile brute	20	112,370	4,208	0,925	10,21
	40	73,449	3,516	0,801	20,50
	50	99,404	3,672	0,925	10,27

D'après les résultats des courbes des Figures (II.14), (II.15) et le Tableau (II.7), (II.8): 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 $R^2 > 0,801$. Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans quelque cas, atteignant des valeurs aussi élevées que 20%.

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

II.4.1.c. Isotherme de Temkin

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

Tableau II.9 : Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin

Adsorbat	T (°C)	B_t	K_t	R^2
Argile brute	20	0,0184	11,617	0,823
	40	0,0172	3,676	0,654
	50	0,0191	5,437	0,830

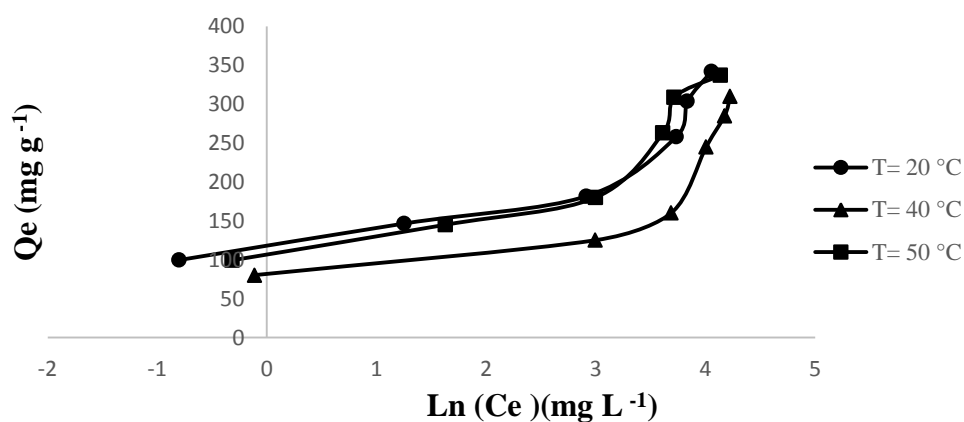


Figure II.16: Isothermes de violet cristal selon les données expérimentales et théoriques d'après le modèle de Temkin

L'équation de Temkin ne permet pas d'avoir une représentation satisfaisante pour ce colorant, car les coefficients de corrélation sont égaux à 0,823 et 0,654. Le modèle de Temkin ne décrit pas nos résultats expérimentaux.

II.5.GRANDEURS THERMODYNAMIQUE

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°), et de l'entropie (ΔS°), permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption du rouge neutre par l'argile brute. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [6,7] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur (ΔH°) est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Le tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, est représenté sur figure (II.17)

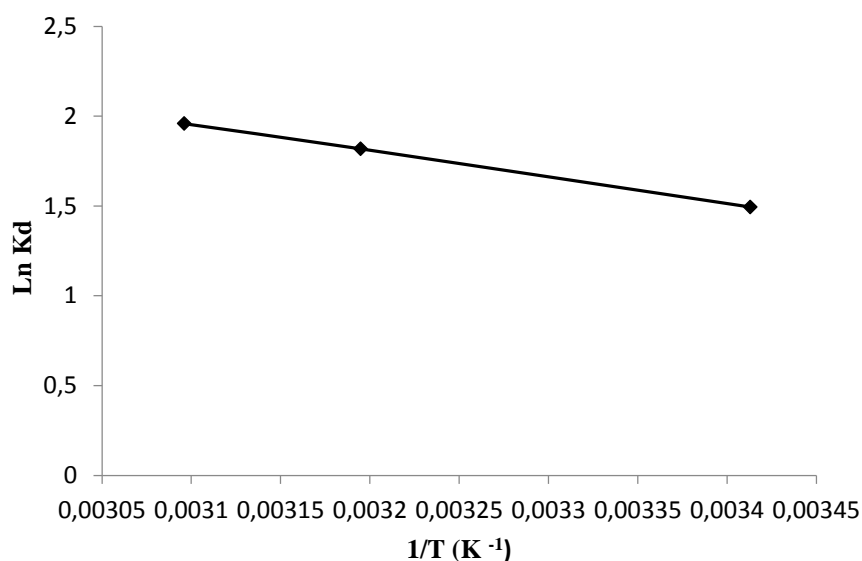


Figure II.17: Courbe de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du VC sur l'argile

A partir des tracés de la figure (II.17) nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau (II.10)

Tableau II.10 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Violet cristal sur l'argile.

ΔH ($KJ.mol^{-1}$)	ΔS ($J.mol^{-1}K^{-1}$)	T (K)	ΔG ($KJ.mol^{-1}$)
12,20	54,08	293	- 3,64
		313	- 4,72
		323	- 5,53

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

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) confirme la nature spontanée du processus avec une possibilité de physisorption, et leur diminution lorsque la température augmente indique que l'adsorption 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 chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [8]. La valeur positive de ΔS ($\Delta S > 0$) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

II.6. COMPARISON DE QUANTITÉS ADSORBÉES DE VIOLET CRISTAL PAR DIFFÉRENTS ADSORBANTS

Tableau II.11 : Quantités adsorbée par Violet cristal par différents adsorbants.

Adsorbants	Qm [mg g ⁻¹]	References
Bentonite activée par l'acide	278.80	[9]
Nanoparticles Magnetique CS-MCM	82.20	[10]
Nanoparticles Magnetique CS-Glu-MCM	390	[10]
Inner mongoli autonomus bentonite NM-Bt	300	[11]
Bentonite Mostaganem Purifiée	434,78	[12]
Bentonite Maghnia brute	342 ,20	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 (**tableau II.11**). 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.7.CONCLUSION

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

- La rétention de violet cristal (VC) sur une argile brute, l'influence de certains paramètres a été vérifiée et discutée.
- L'équilibre est atteint au bout de 30 minutes de contact
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle de diffusion inter-particulaire décrit bien l'adsorption.
- L'isotherme d'adsorption de Violet cristal sur l'argile suit parfaitement le modèle de Freundlich.
- L'élimination de Violet cristal est un processus endothermique ($\Delta H^\circ > 0$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] RasmaL, H.N. Kermame, 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.
- [2] BOUALI, K. « Adsorption de la margine par l'argile sodée et calcique effluents industriels ».Mémoire demagister. UniversitéDjilaliLiabes. Sidi bel Abbas. Algérie .2016 .
- [3] 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. (266). 28-32.(2003).
- [4] 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. (60). 3973–3993.(1960).
- [5]KENOUCHE,S. « AdsorptionD'unPolluantOrganiqueSurCharbonActifMicroporeux ». Mémoire De Master. Université M. Khider De Biskra. Algérie. 2015.
- [6] Rytwo, R. Ruiz-Hitzky, E. Therm, J. Anal. Calorim . (71) .751.(2003).
- [7] Santamaria, J.C. Klein, K.A. Y.H. Wang, E. Prencke, Can. Geotech. (39).233.(2002).
- [8]Jaycock, M.J. Parfitt, G.D. « Chemistry of Interfaces». Onichester, Ellis Horwood Ltd.1981.
- [9] Amina Aichour, Hassina Zaghouane-Boudiaf (2020) Synthesis and characterization of hybrid activated bentonite/alginate composite to improve its effective elimination of dyes stuff from wastewater, Applied Water Science 10-146
- [10] Yan H, Li H, Yang H, Li A, Cheng R (2013) Removal of various cationic dyes from aqueous solutions using a kind of fully biodegradable magnetic composite microsphere. Chem Eng J 223:402–411
- [11] Wei J, Zhu R, Zhu J, Ge F, Yuan P, He H, Ming C (2009) Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs. J Hazard Mater 166:195–199
- [12] Azroug, W., Abdellah Benselloua, M. Etude paramétrique de l'élimination d'un polluant organique par un matériau argileux. 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 adsorbants, 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 brute été entreprise.

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

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

- L'adsorption est favorisée dans un milieu basique (pH =11,06)
- Le temps d'équilibre est de 30 min
- La cinétique d'adsorption de VC par l'argile brute suit le modèle Diffusion intra-particulaire.
- 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 ΔG d'adsorption étant négative, par conséquent l'adsorption est spontanée et favorable.
- Les valeurs positives de ΔH montrent que la réaction est endothermique.
- Il ressort de ces résultats expérimentaux que l'argile algérienne est un matériau naturel efficace pour l'élimination d'une solution synthétique de ce polluant organique : le Violet Cristal, présent largement dans les effluents industriels.