

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de Master en : **Génie des Procédés**

Option : Génie de l'environnement

***L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute
de Touggourt***

Présenté par :

Chaheb Naima

Devant le jury composé de :

Président: M^{me} . DHIAFI Malika

Encadreur : Mr. FADEL Ammar

Examineur : Mr. CHEBBI Rachid

Promotion Juin 2016

REMERCIEMENT

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie industrielle de l'Université Mohamed Khider de Biskra, sous la direction du Monsieur **Fadel Ammar**.*

Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.

*Je dois toute ma reconnaissance à Madame **Dhiafi Malika**, Professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **Chebbi Rachid**, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.*

Mes remerciements les plus sincères aussi pour tous les enseignants de mon département pour leur patience et leurs efforts à la cour de ma formation de master.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes sœurs

A mes frères

A tous celles qui me sont chère à mon cœur

A tous qui m'ont aidé pour préparer ce travail, de pris ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	01
<u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	
I-1-Introduction.....	03
I-2-Types d'adsorption.....	03
I-2-1-Adsorption physique:(ou physisorption).....	04
I-2-2-Adsorption chimique:(ou chimisorption).....	04
I-3-Différents types d'adsorbants.....	05
I-4-Cinétique d'adsorption.....	05
I-5-Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption.....	05
I-6-Description du mécanisme d'adsorption.....	06
I-7-Isothermes d'adsorption.....	07
I-7-1-Expressions mathématiques de quelques isothermes.....	07
I-7-1-1-Modèle de Langmuir.....	07
I-7-1-2-Modèle de Freundlich.....	08
I-7-1-3-Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller).....	09
I-8-Domaine d'application de l'adsorption.....	10
I-9-Les adsorbants.....	10
I-9-1-Généralités.....	10
I-9-2-Formation des argiles.....	10
I-9-3-Structure des argiles.....	11
I-9-4-Utilisations des argiles.....	12
I-10-Les colorants.....	13
I-10-1-Généralités.....	13
I-10-2-Classification.....	14
I-10-2-1-Classification chimique.....	14
I-10-2-2-Classification tinctoriale.....	14
I-10-3-L'adsorption du bleu de méthylène.....	15

I-10-4-Toxicité des colorants.....	15
Conclusion.....	16

CHABITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II-1-Introduction.....	18
II-2-Matériels et appareillage.....	18
II-2-1-Matériels utilisés.....	18
II-2-2-Appareillage.....	18
II-3-Les produits utilisés.....	19
II-4-Préparation Solution mère de BM.....	21
II-5-Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile brute de Touggourt.....	21
II-5-1-Les expériences d'adsorption.....	21
II-6-Résultat et discussion.....	23
II-6-1-La diffraction des rayons X(DRX) de l'argile brute de Touggourt.....	23
II-6-2-Spectroscopie infrarouge(IRTF) de l'argile brute de Touggourt.....	25
II-6-3-Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption.....	26
II-6-4-Effet du temps de contact sur la performance d'adsorption.....	27
II-6-5-Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption.....	28
II-6-6-Effet de pH sur la performance de l'adsorption.....	28
II-6-7-Effet de température sur la performance de l'adsorption.....	29
II-7-Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt.....	30
II-7-1-Isotherme de Freundlich.....	31
II-7-2-Isotherme de Langmuir.....	31
II-7-3-Isotherme de Temkin.....	32
II-8-Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	33
II-8-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	33
II-8-2-Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre.....	34
Conclusion.....	36
Conclusion générale.....	38
Références bibliographiques	

Liste des figures

Figure I-1: Schéma de l'adsorption physique.....	03
FigureI-2: Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe;2-diffusion interne (dans les pores);3-migration en surface.....	08
Figure I-3: Model d'adsorption de Langmuir.....	08
Figure I-4: Modèle d'adsorption de multicouches.....	09
FigureI-5: La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.....	11
Figure I-6 : La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH	11
Figure I-7: Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire.....	15
Figure II-1: Spectrophotomètre UV visible model Perkin Elmer lambda 25.....	19
Figure II-2: L'argile brute de Touggourt.....	20
Figure II-3: La formule du bleu de méthylène.....	20
Figure II-4: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.....	21
Figure II-5: Agitateur (j ^{er} teste) pour différentes concentrations.....	22
Figure II-6 : Spectre diffraction des rayons X de l'argile brute de Touggourt.....	23
Figure II-7 : Spectre infrarouge de l'argile brute de Touggourt.....	25
Figure II-8:(a) Influence de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de concentration.....	26

Figure II-9: (a) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction du temps de contact	27
Figure II-10 : (a) Influence de la masse de l'argile brute de Touggourt et le rendement sur la capacité d'adsorption du BM. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de la masse de l'argile.....	28
Figure II-11: (a) Influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de pH.	29
Figure II-12: (a)Influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de la température.....	30
Figure II-13: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich.....	31
Figure II-14: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.....	31
Figure II-15: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Temkin.....	32
Figure II-16: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur l'argile brute de Touggourt.....	34
Figure II-17: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur l'argile brute de Touggourt.....	35

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique...	04
Tableau I-2: Les principales utilisations de l'argile.....	11
Tableau I.3: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise,.....	13
Tableau I-4: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	14
Tableau II-1: Caractéristique minéralogique de l'argile brute de Touggourt.....	19
Tableau II-2 : Résultats d'analyse par rayon X.....	24
Tableau II-3 : Bandes d'adsorption IR de l'argile brute de Touggourt.....	25
TableauII-4: Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de Temkin après adsorption du BM sur l'argile avec agitation 200 tr/min.....	33
Tableau II-5: Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.....	35

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
q_e	quantité adsorbée par gramme du solide	[mg/g]
n	Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.	[sans unité]
q_m	Capacité de rétention mono moléculaire	[mg/g]
B	La constante de Langmuir	Sans unité
C_e	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption	[mg/l]
R_L	Le facteur de séparation	[Sans unité]
K_L	La constante de Langmuir	[l/mg]
C_0	Concentration initiale	[mg/l]
T	Température	[k]
R	Constante des gaz parfait	[J/mol k]
A	Constante de l'isotherme de Temkin	[l/g]
B	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	[J/mol]
b_T	Fonction de la chaleur d'adsorption	[Sans unité]
q_t	Capacité adsorbée au temps t	[mg/g]
K_B	Constante de BET	[Sans unité]
C	Concentration au temps	[mg/l]
m	masse de l'adsorbant	[g]
M	Masse molaire	[g/mol]
V	Volume de la solution	[l]
R	Rendement	[%]
R^2	Coefficient de corrélation	[Sans unité]
d	Distance réticulaire	[Å ⁰]
BM	Bleu de Méthylène	/
$N_a OH$	Hydroxyde de sodium	/
$H Cl$	Acide de chlorhydrique	/

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [1].

Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a porté sur un matériau qui se trouve en abondance en Algérie(Touggourt), c'est l'argile à l'état brute.

Les colorants comme le bleu de méthylène a la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement donc ils nécessitent la technique de l'adsorption pour les dégrader.

L'objectif de notre travail, est d'étudier la capacité d'adsorption d'un polluant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques comme le bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt.

Ce travail est présenté sous forme de la manière suivante :

Le premier chapitre, consiste une étude bibliographique sur l'adsorption, leur types, et les principales facteurs influence sur l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption, et la connaissance des argiles (leur formation, structure et leur application), et nous avons résumé quelques informations indispensables sur les colorants.

Le deuxième chapitre 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 isothermes et cinétique d'adsorption.

La conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1-Introduction

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 phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: 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.

Il sera examiné dans cette étude que 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 [2].

La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre C_e (kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $Q = f(C)$ » appelée isotherme d'adsorption [3].

I-2-Types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique "physisorption" et l'adsorption chimique "chimisorption"[4].

I-2-1-Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interaction entre entités moléculaire comme les forces d'attraction de Van der waals et des forces dues aux interaction électrostatiques de polarisation, Elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physiques rapide et généralement limité par les phénomène de diffusion[5].

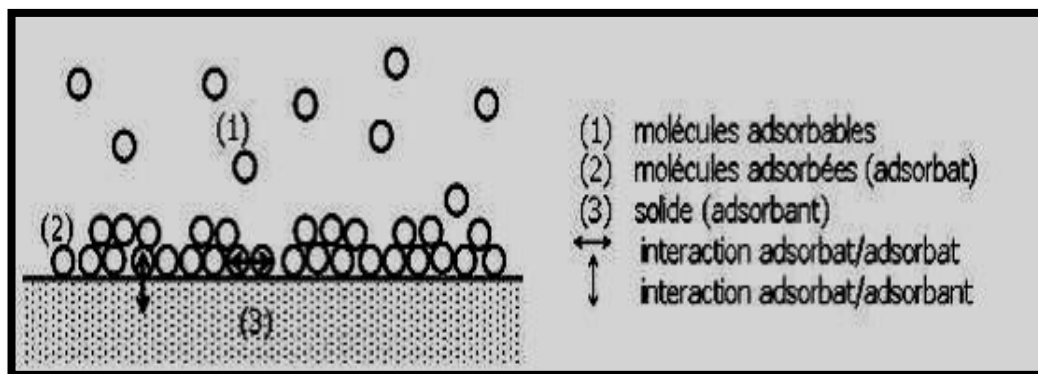


Figure I-1: Schéma de l'adsorption physique [6].

I-2-2-Adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 8 à 20 Kcal/mol [2].

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption [7].

Tableau I.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
-Température du processus	-Relativement basse	-Plus élevé
-Chaleur d'adsorption	-5Kcal/mol environ	-10Kcal/mol environ
-Liaison	-Physique: Vander waals	-Chimique
-Cinétique	-Rapide, réversible	-Lente irréversible
-Spécificité	-Processus non spécifique	-Processus très spécifique
-Désorption	-Facile	-Difficile
-Couche formée	-Mono ou multicouches	-Uniquement monocouches

I-3-Différents types d'adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon active, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [8].

I-4-Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [9].

I-5-Facteurs influençant à l'équilibre d'adsorption

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition les conditions (PH, la température, nature de l'adsorbant, influence de l'adsorbat) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption [10].

I-5-1-Influence du pH sur l'adsorption

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [11].

I-5-2-Influence du Température sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [11].

I-5-3-Influence de la nature de l'adsorbant sur l'adsorption

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphité, talc etc....)
- Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixé parmi ces adsorbants polaires, on cite les silicagel et les argiles diverses [12].

I-5-4-Influence de l'adsorbat sur l'adsorption

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composées aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possèdent le même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [12].

I-6-Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes :

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [13].

La Figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction [7].

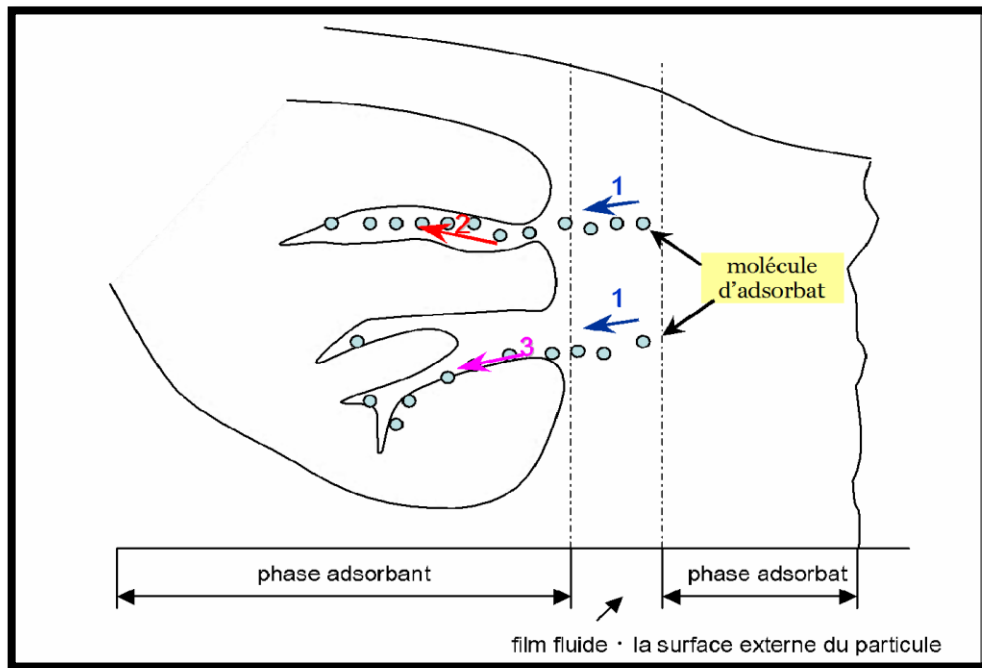


Figure I-2. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [7].

I-7-Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbant par masse de solide ou masse d'adsorbant par masse de solide [14].

I-7-1-Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous [15].

I-7-1-1-Modèle de Langmuir

L'équation (I-1) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 et la confirma en 1916. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de q_e et C_e déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de K_L et q_m , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des

adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C_e \cdot K_L}{1 + C_e \cdot K_L} \quad (\text{I. 1})$$

q : quantité adsorbée par le matériau.

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

q_m: quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

K_L: Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre.

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

$$\frac{1}{q} = \left[\left(\frac{1}{q_m} K \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \right] \quad (\text{I.2})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K [15].

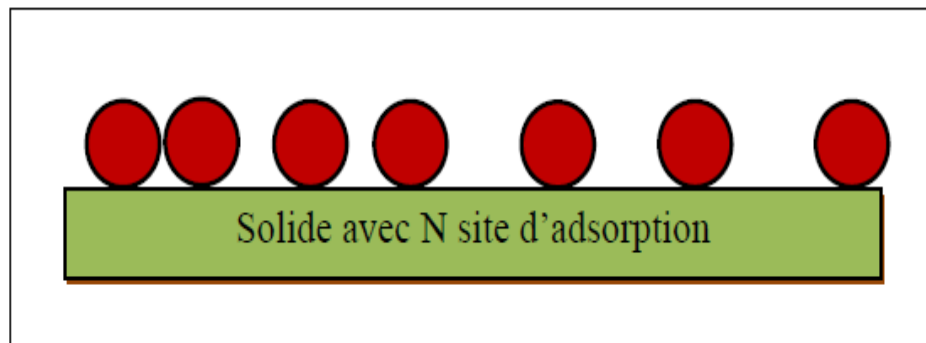


Figure I-3 : Model d'adsorption de Langmuir [2].

I-7-1-2-Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle représente sous la forme:

$$q = K \cdot C^{1/n} \quad (\text{I.3})$$

C: Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

K : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation [I.4] suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (\text{I.4})$$

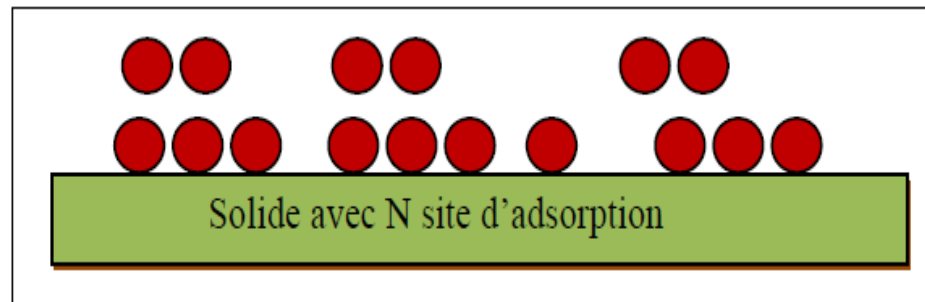


Figure I-4: Modèle d'adsorption de multicouches [2].

I-7-1-3-Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration (C_s) de saturation [17].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

C : Concentration au temps t (mg /l).

C₀ : Concentration initiale (mg/l).

q_t : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

K_B : Constante de BET.

I-8-Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants:

- ❖ Séchage.
- ❖ Traitement des huiles.
- ❖ Traitement des gaz.
- ❖ Industrie textile.
- ❖ Décoloration et traitement des eaux [18]

I-9-Les adsorbants

I-9-1-Généralités

Généralement, une argile naît majoritairement par altération des roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique, en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement. L'argile, abondante à la surface de la terre, est aussi présente dans certaines météorites. Dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [19].

L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,... En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles [20].

A l'heure actuelle, les argiles sont de minéraux dont les domaines d'application sont multiples et qui en fait l'une des matières premières couramment utilisée par l'homme [18].

I-9-2-Formation des argiles

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine. Les conditions dans les quelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [21].

I-9-3-Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium).

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte [22].

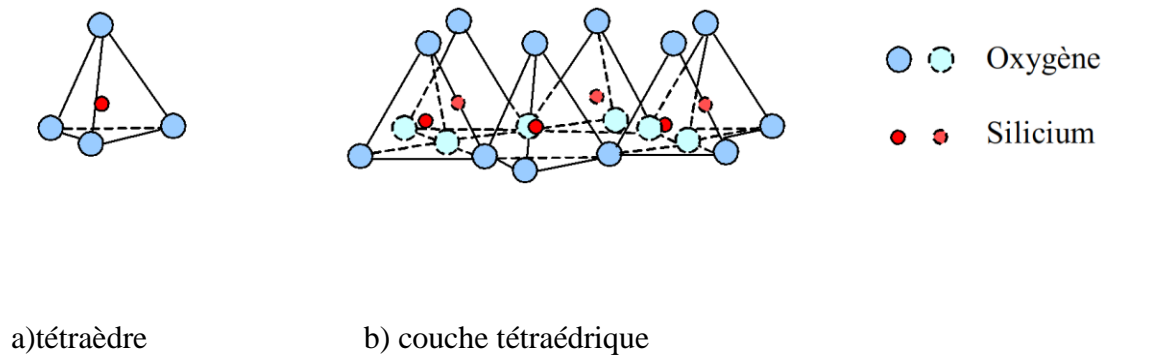


Figure I-5: La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si_{4+} entourés de quatre anions O_{-2} aux sommets.

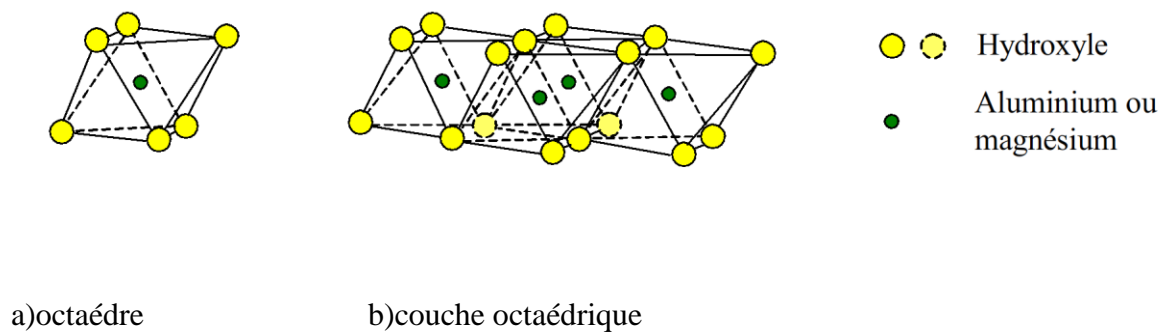


Figure I-6 : La couche octaédrique est constituée d' Al_{3+} , généralement, entourés de six hydroxydes OH

I-9-4-Utilisations des argiles

Le Tableau (I-2) montre l'importance de l'argile et leur application et utilisation dans différents secteurs [23].

Tableau I-2: Les principales utilisations de l'argile.

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	<ul style="list-style-type: none"> • Liant et enrobage du forage. • Ingrédient minéral du forage.
Industrie alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> • clarification et purification des vins. • Décoloration des huiles. • Filtration des bières.
Industries pharmaceutique et cosmétiques.	<ul style="list-style-type: none"> • Liant des pommades. • Adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie	<ul style="list-style-type: none"> • Décoloration des effluents de l'industrie textile.
Industrie des colorants	<ul style="list-style-type: none"> • Vernis et lutte thixotropie.
Industrie chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Support des pesticides.
Engrais	<ul style="list-style-type: none"> • Additif d'engrais.
Production végétale	<ul style="list-style-type: none"> • Amélioration du rendement de sol.
Matériau de construction	<ul style="list-style-type: none"> • Ingrédient du ciment.
Péto chimie	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants. • Dessiccation des gaz et des vapeurs.
Industrie de papier	<ul style="list-style-type: none"> • Papier pour impression et production spéciale.

I-10-Les colorants

I-10-1-Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation[14].

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 chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.3, [14,24].

Tableau I.3:Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300(jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu

La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par

intensité décroissante dans le (Tableau I.4). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [14].

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader [25].

Tableau I-4: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [14].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I-10-2-Classification

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) [25].

I-10-2-1-Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [24,26].

I-10-2-2-Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [26].

I-10-3-L'adsorption du bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, avec un poids moléculaire correspondant à 373,91 g/mol. La figure I-9a montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}ClN_3S^+$, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement.

La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions 17,0 Å x 7,6 Å x 3,25 Å. La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face (Figure I-9 b) a donné 135 Å², 132 Å², et 130 Å². En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (ABM) est 130 Å² [27].

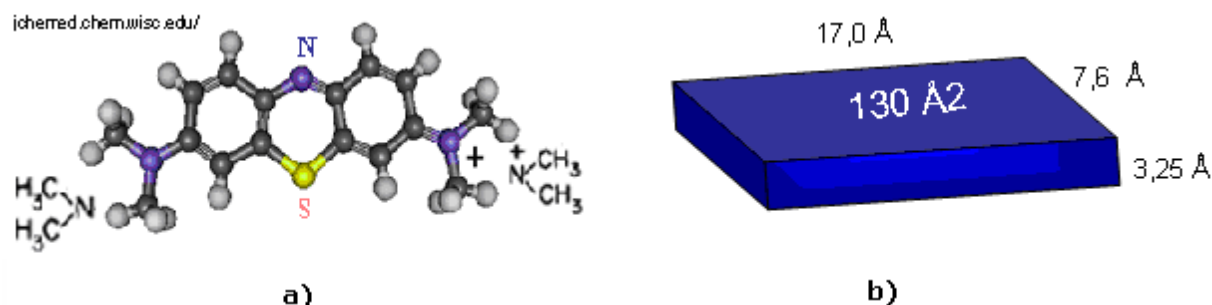


Figure I-7: Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique
b) Volume rectangulaire.

I-10-4-Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude sont montrés les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer. Parmi les colorants industriels, nous nous sommes intéressés particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en par Alanko chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle [28].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une étude bibliographique sur le phénomène d'adsorption, les colorants et les argiles.

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Parmi les adsorbants les plus répandus, on trouve les argiles et particulièrement les bentonites. Leurs propriétés adsorbants et leur capacité d'échange de cations sont reconnues depuis longtemps.

CHAPITRE II
PARTIE EXPERIMENTALE

II-1-Introduction

Au cours de ce chapitre, nous testerons en premier lieu l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant (largile brute de Touggourt), la température, les concentrations initiales de colorant et pH sur l'élimination de BM à partir de processus d'adsorption ont été étudiés.

En deuxième lieu on fera l'application des différents modèles des cinétiques et des isothermes de l'adsorption.

II-2-Matériels et appareillage

II-2-1-Matériels utilisés

Les dispositifs expérimentaux sont constitués de :

- ✓ Bêcher.
- ✓ Erlenmeyer.
- ✓ Eprouvette graduée.
- ✓ Fiole jaugée.
- ✓ Pipette graduée.
- ✓ Verre de montre.
- ✓ Entonnoir.
- ✓ Spatule
- ✓ Papier filtre type Wattman.

II.2.2. Appareillage

- ✓ Un spectrophotomètre UV visible (Figure II-1): l'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert :

$$D_0 = \log \frac{I}{I_0} = \epsilon l c \quad (\text{II-1}).$$

✚ D_0 : Densité optique.

✚ I et I_0 : Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

- ✚ **l** : épaisseur de la cellule de référence (cm).
- ✚ **c** : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mole/l).
- ✚ **ϵ** : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).



Figure II-1: Spectrophotomètre UV visible model Perkin Elmer lambda 25.

- ✓ Une balance analytique model Nahita 5034/200.
- ✓ Un pH-mètre model OHAUS started 3100.
- ✓ Un thermomètre.

II-3-Les produits utilisés

- ✓ Argile brute de Touggourt.

Nous avons travaillé au cours de cette étude avec l'argile brute du gisement de Touggourt du sud de L'Algérie (wilaya de Wargla), est une argile riche en montmorillonite de Touggourt (Figure II-2). Les caractéristiques minéralogiques déterminées par le laboratoire des analyses de l'argile de l'unité de cimenterie d'Ain touta (Batna) sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau II-1:Caractéristique minéralogique de l'argile brute de Touggourt.

Les compositions	pourcentage
S_iO_2	45.98%
Al_2O_3	11.42%
$FeSO_3$	5.10%
CaO	10.02%
MgO	1.85%

K ₂ O	1.69%
Na ₂ O	0.38%
SO ₃	0.17%
Cl	0.04%

[Source : laboratoire de cimenterie (Ain touta-Batna)]



Figure II-2: L'argile brute de Touggourt.

✓ Bleu de méthylène(BM).

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est C₁₆H₁₈N₃SCl et sa masse molaire est de 319,85g / mol. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

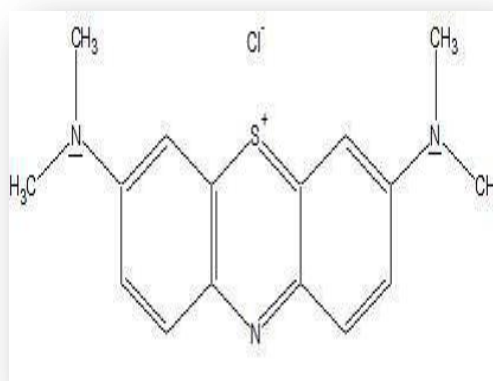


Figure II-3: La formule de bleu de méthylène.

- ✓ Hydroxyde de sodium (Na OH) : C=1N.
- ✓ Acide Chlorhydrique (H Cl) : C=0.1N.

III-4-Préparation Solution mère de BM

La solution mère du bleu de méthylène est préparée à raison de 25mg/l dans l'eau distillée (pH=5,87 ; T=25C⁰). Des dilutions successives sont réalisées (0, 5, 10, 15, 20,25mg/l), afin d'établir le courbe d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène.

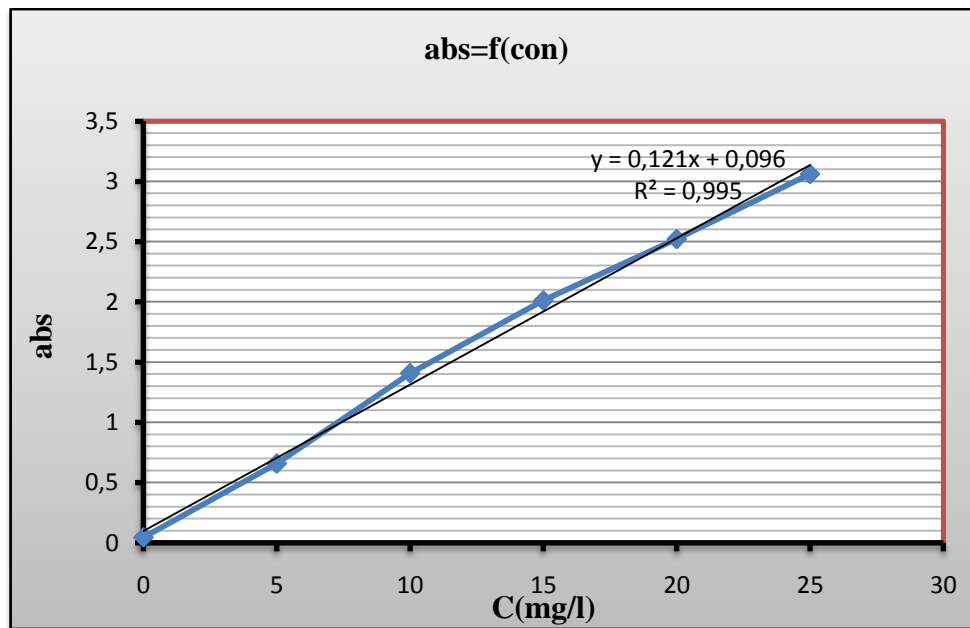


Figure II-4: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=670$ nm.

II-5-Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile brute de Touggourt

II-5-1-Les expériences d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales de la concentration en colorant, le temps de contact entre l'adsorbat (bleu de méthylène) et l'adsorbant (l'argile brute de Touggourt), la masse de l'argile brute de Touggourt utilisé, la température et le pH.

La solution coloré a été séparée de l'adsorbant par les papiers filtres après l'agitation par le j'ér teste (2heures) avec une vitesse d'agitation de 200tr/min (figure II-5).

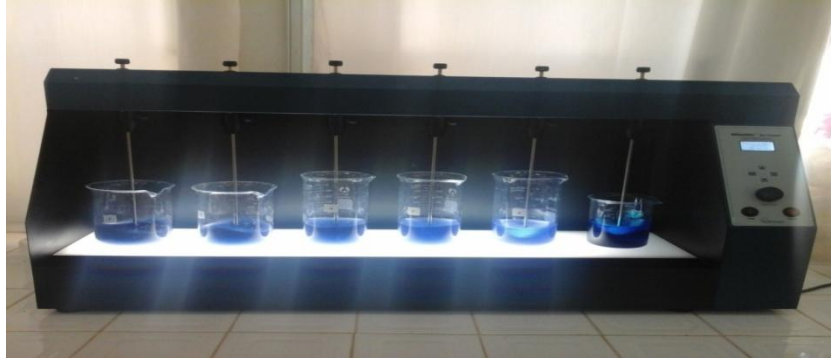


Figure II-5: Agitateur (j'ér teste) pour différentes concentrations.

L'absorbance de la solution filtrée a été mesuré en utilisant un spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon (670nm). Les isothermes et la cinétique d'adsorption ont été étudiées pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$q_t = (c_0 - c_e) * \frac{v}{m} \quad (\text{II.2})$$

Où :

- ✚ q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (min) (mg/g).
- ✚ c_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l).
- ✚ c_e : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).
- ✚ v : Le volume de la solution (ml).
- ✚ m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

Ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté **R** et exprimé en pourcentage(%), il est défini par :

$$R=100*\frac{(C_0-C_e)}{C_0} \quad (\text{II.3})$$

Où :

- ✚ c_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).
- ✚ c_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

II-6-Résultat et discussion

II-6-1-La diffraction des rayons X(DRX) de l'argile brute de Touggourt.

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utilisées et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques. Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

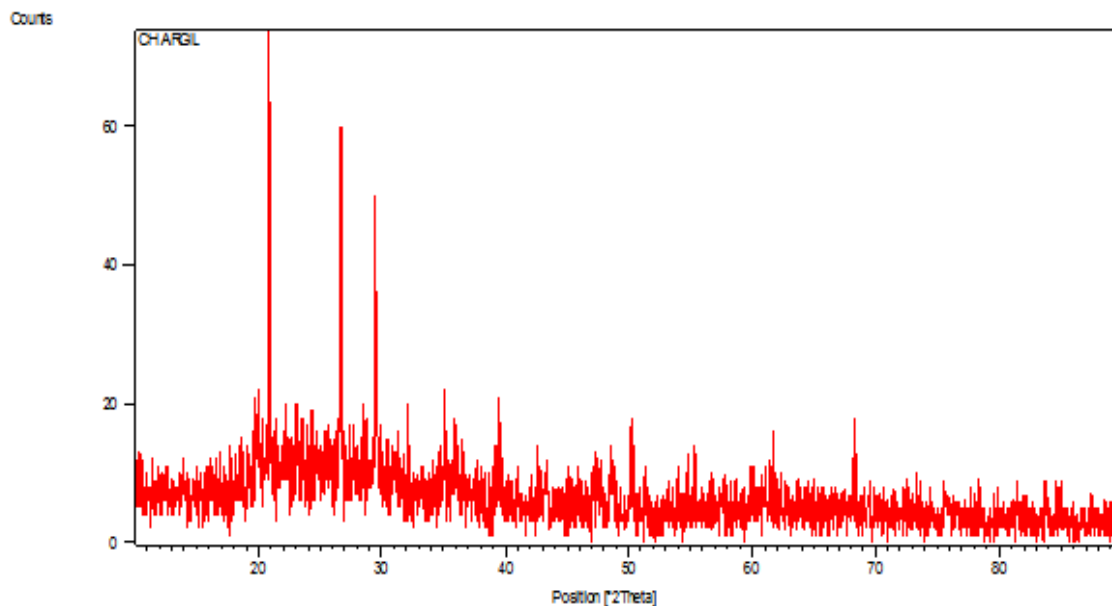


Figure II-6 : Spectre diffraction des rayons X de l'argile brute de Touggourt.

Les résultats d'analyse aux rayons X sont donnés par le tableau suivant.

Tableau II-2 : Résultats d'analyse par rayon X de l'argile brute de Touggourt.

2θ	d (Å)	HKL	Phase
6.98	12.65	001	Montmorillonite
11.85	7.45	002	Montmorillonite
13.9	6.36	/	NI
20.04	4.42	100	Montmorillonite
21.13	4.19	100	Quartz
22.16	4.00	101	Dolomite
23.25	3.82	004	Montmorillonite
26.76	3.328	011	Quartz
27.64	3.224	/	NI
29.61	3.013	104	Calcite
34.88	2.57	105	Montmorillonite
36.123	2.484	110	Calcite
36.85	2.436	131	Illite
37.95	2.369	003	Kaolinite
38.389	2.342	202	Kaolinite
39.63	2.272	113	Calcite

L'analyse du spectre (Figure II-6) de l'argile brute de Touggourt utilisé montre l'existence des pics caractéristiques suivants :

Quartz($2\theta = 26.76$)/**Montmorillonite** ($2\theta = 20.04, 2\theta = 23.25, 2\theta = 34.88$)/**Illite**($2\theta = 36.85$)

II-6-2-Spectroscopie infrarouge de l'argile brute de Touggourt.

Le spectrophotomètre infrarouge fonctionne dans l'intercale de la longueur d'onde (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux.

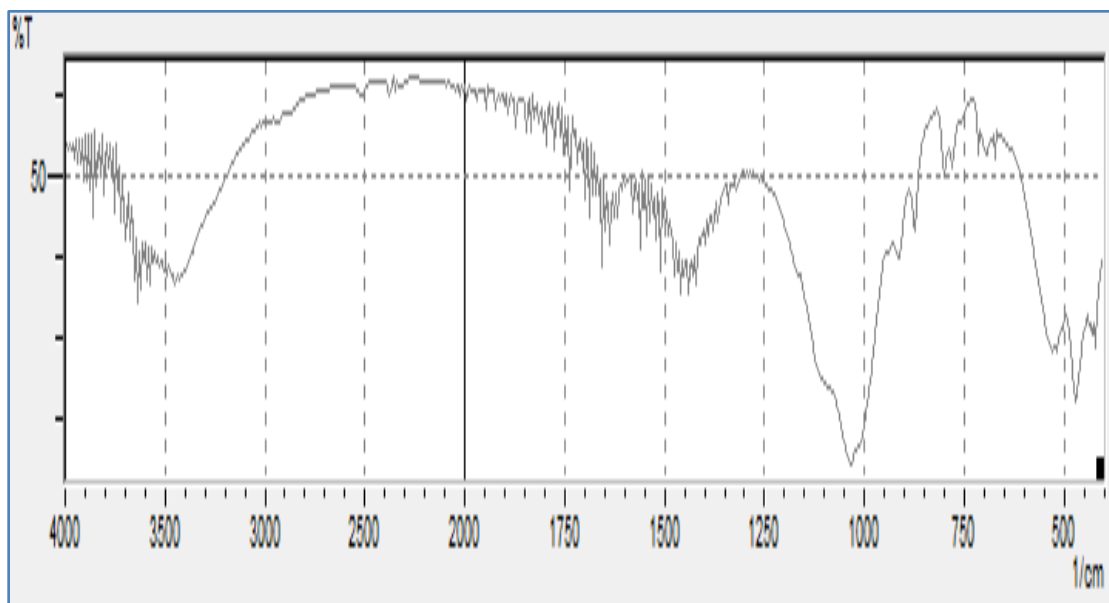


Figure II-7 : Spectre infrarouge de l'argile brute de Touggourt.

Les bandes d'adsorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes, on cite principalement celles qui correspondent aux vibration des liaisons Si-O, SiO-AlVI, Si-O-MgVI, Al-Al-OH et Al-Mg-OH.

Tableau II-3 : Bandes d'adsorption IR de l'argile brute de Touggourt.

Nombre d'onde ν (cm^{-1})	Types de vibrations
3600	al. O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3411	al. O-H de l'eau
1627	déf. O-H de l'eau adsorbée entre feuillets
1035-1043	Al. Si-O

835	déf. Al—Mg—OH
443-509	déf. Si—O—AlVI et Si—O—MgVI

al : allongement, déf : déformation, l'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique

II-6-3-Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption

Nous avons réalisé cette expérience pour des teneurs initiales en BM variant de 5 à 25 mg/l. La masse de l'argile brute de Touggourt introduite est de 0,025 g. selon les résultats présentés sur la (Figure II-8), nous pouvons constater que les rendements augment progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en colorant ensuite en constate une stabilisation du rendement à partir une concentration de 15 mg/l, donc on peut conclure que la performance d'adsorption dépend du nombre de sites vacants sur la surface de l'argile brute de Touggourt.

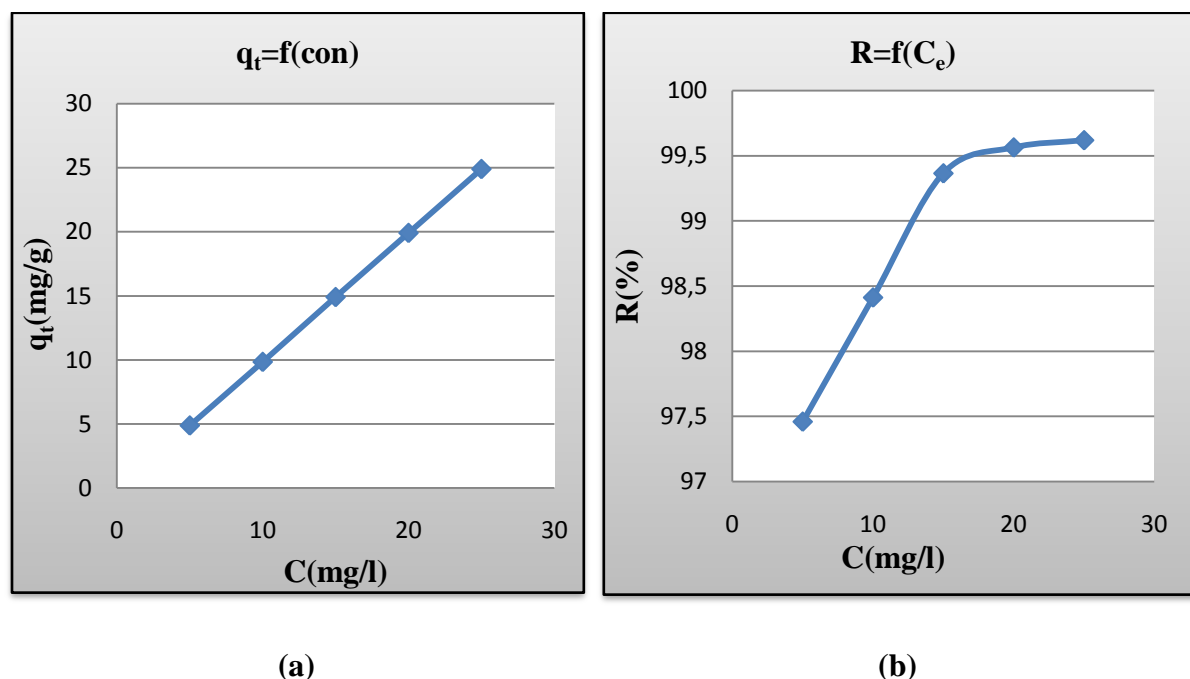


Figure II-8:(a) Influence de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de concentration.

II-6-4-Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du BM pour une teneur initiale en BM égale à 15 mg/l et pour une masse constante de l'adsorbant (0,25g) et au pH égal à 5.87, température est de 25⁰C. Le suivi de la teneur résiduelle en BM a été effectué en fonction du temps d'agitation (2 heures).

Les résultats obtenus (Figure II-9) montrent que le rendement d'élimination du BM varie avec le temps d'agitation, on a obtenu un maximum d'efficacité au bout de 20 minutes pour l'argile brute de Touggourt. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de 98,62 % pour une vitesse d'agitation égale à 200 tr/min, par la suite, le taux d'adsorption devenir pratiquement stable .La différence dans le degré d'adsorption peut être dû au fait que, au début de l'adsorption tous les sites de la surface de l'adsorbant sont libres et le gradient de concentration du soluté est relativement élevé. En conséquence, la stabilisation d'élimination du BM après 20 min du temps de contact entre l'argile et le BM (la saturation), qui dépend du nombre de sites vacants sur la surface de l'argile brute de Touggourt.

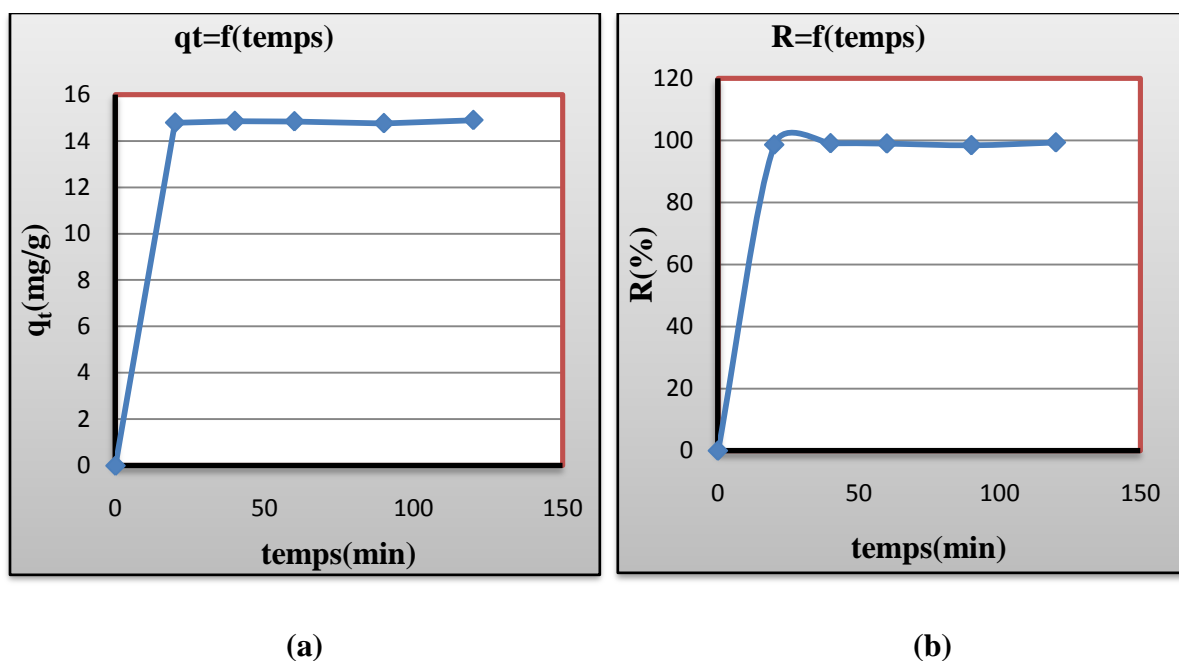


Figure II-9:(a) Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction du temps de contact.

II-6-5-Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption

L'effet de la masse de l'argile brute de Touggourt sur le processus d'adsorption est présenté dans la figure II-8. La capacité d'adsorption et le taux d'adsorption du BM à différentes masses de l'argile (0.025, 0.125, 0.375, 0.5, 0.75g) mélangée avec 250ml de la solution du BM, d'après la (Figure II-10) on remarque qu'une masse optimale de 0,25g d'argile brute est suffisante pour atteindre l'équilibre. L'efficacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse de l'argile. Cette diminution peut être expliquée par une disponibilité en nombre de liaison actifs sur la surface d'adsorbant.

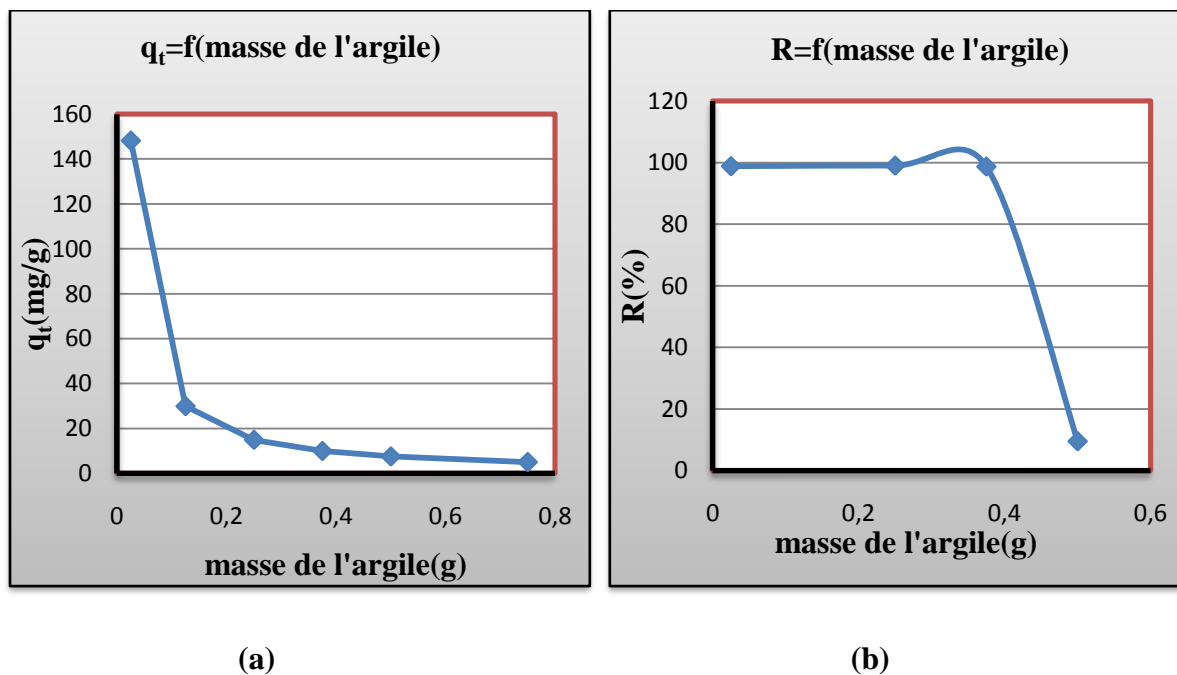
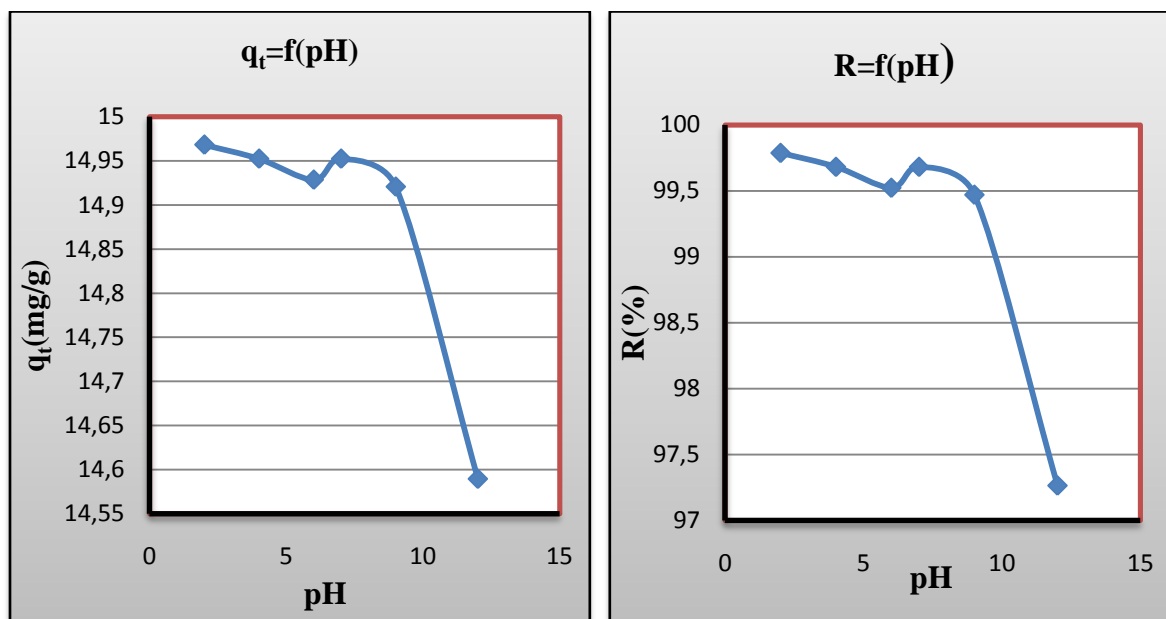


Figure II-10 :(a) Influence de la masse de l'argile brute de Touggourt et le rendement sur la capacité d'adsorption du BM. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de la masse de l'argile.

II-6-6-Effet de pH sur la capacité de l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du BM en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) ou de la soude NaOH (1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 0,25g de l'adsorbant a été agitée dans 250 ml de la solution colorée à 15 mg/l. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la (Figure II-11).



(a)

(b)

Figure II-11:(a) Influence du pH sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de pH.

Les résultats obtenus montrent que la variation de la quantité adsorbée de bleu de méthylène est relativement faible. La décoloration est donc peu influencée par la variation du pH. A la lumière de ces résultats si le pH diminue, plus le nombre des sites chargés positivement n'augmente.

II-6-7-Effet de température sur la capacité de l'adsorption

L'influence de la température a été étudiée en utilisant des chauffes balances permettant le maintien de la température à la valeur désirée (25, 35 et 45°C) et en utilisant le thermomètre pour garder la température voulu. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,25 g d'argile brute dans 250 ml de la solution du bleu de méthylène de concentration 15mg/l et en agitant par le j^{er} test avec une vitesse d'agitation (200tr/min) et un temps de 2h.

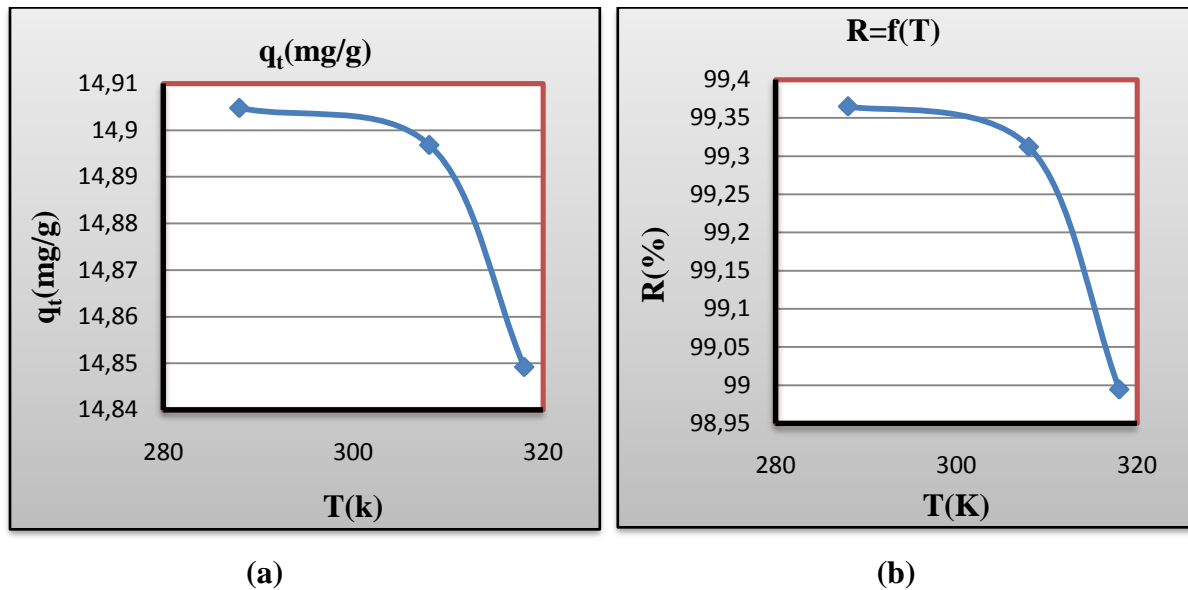


Figure II-12: (a) Influence de la température sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt. (b) Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile en fonction de la température.

On constate que l'augmentation de la température induit une décroissance de la capacité d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce colorant, indépendamment de leur affinité pour ce support. On peut conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption du colorant et du mélange.

II-7-Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et Temkin, elle sont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l'adsorbant 0,25 g dans des solutions colorées à même concentrations de 15 mg/l. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 2 heures sous une agitation de 200tr/min avec le j^{er} test. Après détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $\ln q_t$ en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de C_e/q_t en

fonction de C_e selon le modèle de Langmuir et l'évolution de q_t en fonction de $\ln C_e$ selon le modèle de Temkin. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (II-13 ; II-14, II-15) au dessous.

II-7-1-Isotherme de Freundlich

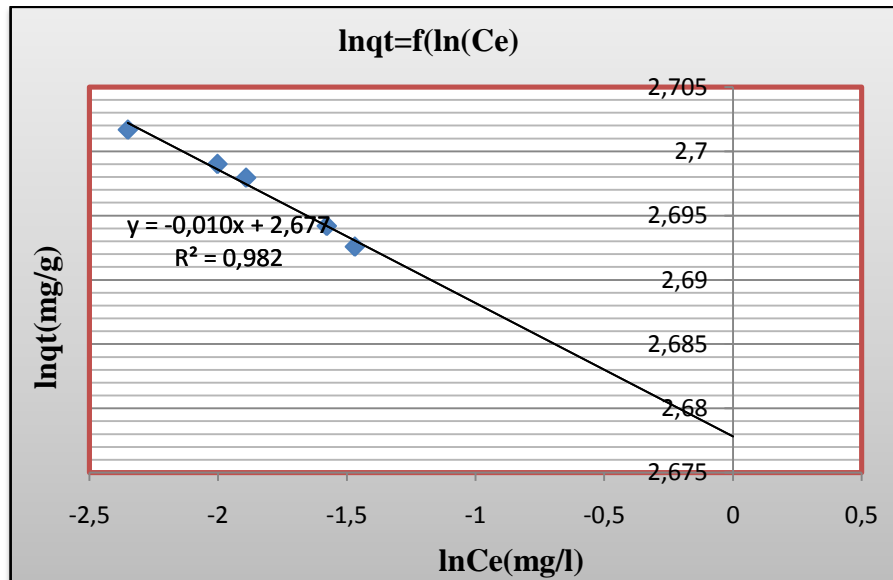


Figure II-13: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich.

II-7-2-Isotherme de Langmuir

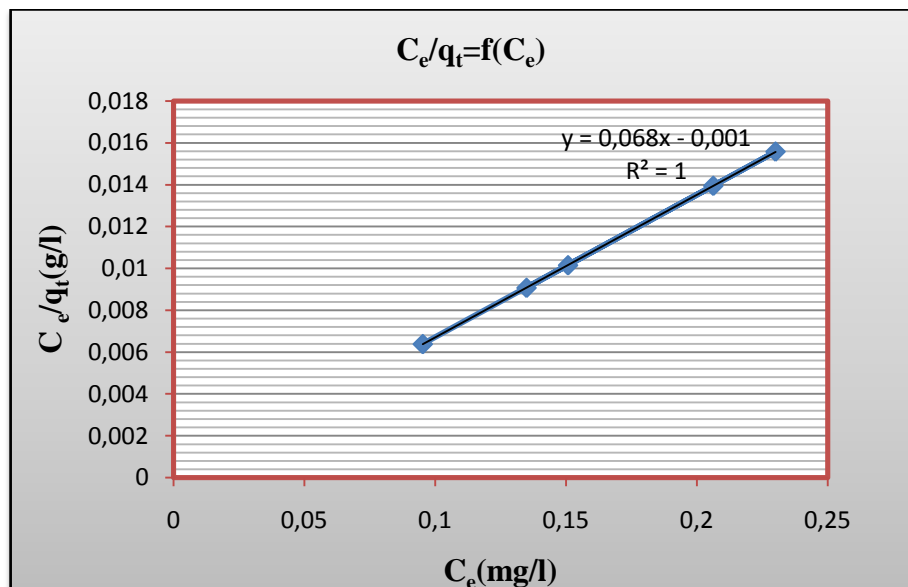


Figure II-14: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.

II-7-3-Isotherme de Temkin

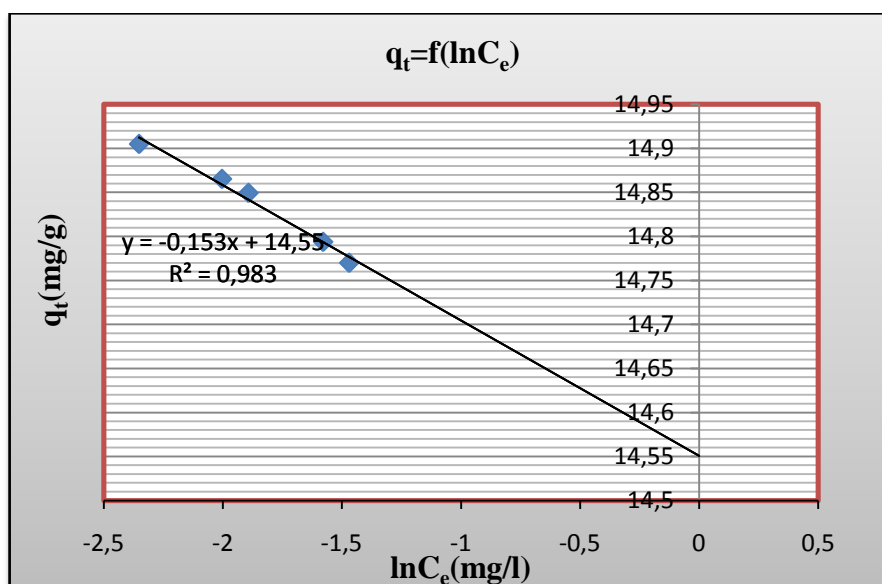


Figure II-15: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Temkin.

Nous avons exploité les résultats selon les formes linéarités des modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin, en considérant les conditions opératoires suivantes : concentration initial du BM est de 15 mg/l, masse de l'argile brute de Touggourt utilisée égale à 0,25 g, vitesse d'agitation 200 tr/mn, pH=5,87, temps de contacte 2h et la température 25 °C.

Les droites obtenues avec un bon coefficient de corrélation montrent que dans nos conditions expérimentales, l'adsorption du BM sur l'argile brute de Touggourt suit les trois lois : de Langmuir, Freundlich et de Temkin d'une façon acceptable dans les trois figures (Figure II-13, II-14, II-15). Ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur l'argile.

Les coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de Temkin sont présentées dans le tableau suivant (Tableau II-4).

Tableau II-4: Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du modèle de Langmuir et du modèle de Freundlich et du modèle de Temkin après adsorption du BM sur l'argile brute avec une agitation 200 tr/min.

Langmuir				Freundlich			Temkin		
q _m	b	R _L	R ²	n	k	R ²	B	A	R ²
14.7	-68.02	-0.0009	1	-50	14.39	0.983	-0.153	5.045	0.982

II-8-Modélisation de la cinétique d'adsorption

II-8-1-Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [29]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

Avec:

- + **q_e**: quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg /g).
- + **t**: le temps de contact (min).
- + **K₁**: constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

L'intégration de l'équation (II-3) donne.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.4})$$

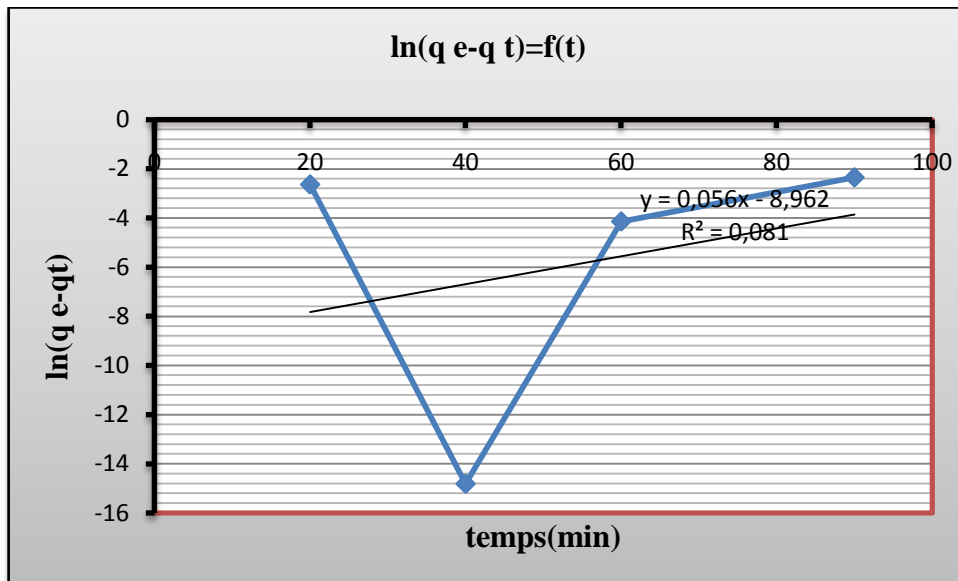


Figure II-16: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur l'argile brute de Touggourt.

II-8-2-Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle du pseudo-second ordre (eq II-5) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites [30] d'énergie faible.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_t - q_e)^2 \quad (\text{II-5})$$

L'intégration de l'équation (II-5) donne

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 d^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II-6})$$

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g.mol⁻¹.min⁻¹).

q_e : quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

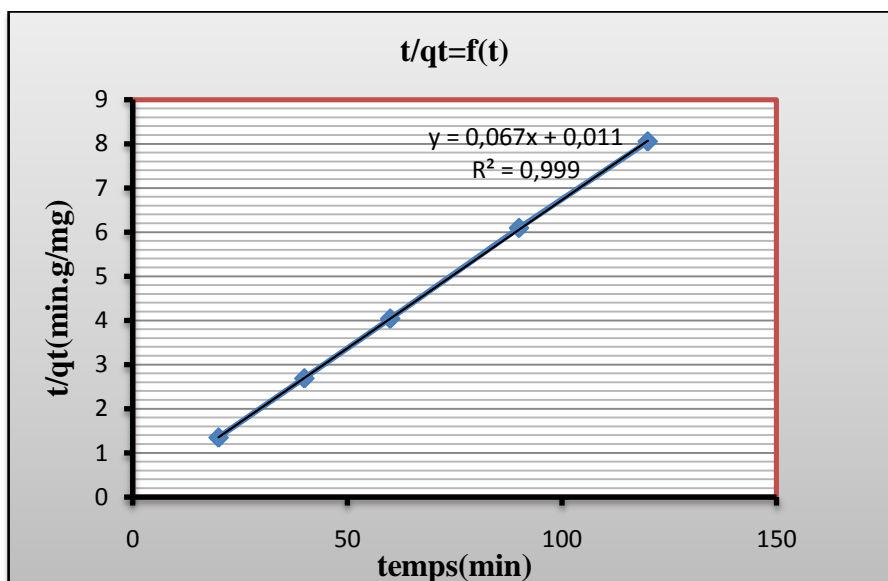


Figure II-17: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur l'argile brute de Touggourt.

D'après les résultats obtenus indiqués sur le (Tableau II-5), on remarque que le modèle de pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile brute ayant un coefficient de corrélation 0,081, car la valeur calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement avec un coefficient de corrélation 0,99.

Donc le modèle cinétique du pseudo second ordre convient très bien à l'adsorption du BM sur l'argile comme il montre dans la (Figure II-17).

Tableau II-5: Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétiques linéarités avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres.

Cinétique du pseudo-premier ordre			Cinétique du pseudo-second ordre			
q_e	K_1	R^2	$q_{e \text{ cal}}$	K_2	h	R^2
Non calculé	Non calculé	0.081	14.925	0.4	90.9	0.999

Conclusion

D'après les résultats obtenus lors de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) en solution sur l'argile brute de Touggourt, nous pouvons conclure que :

- ❖ L'argile brute de Touggourt s'est un meilleur adsorbant (le rendement 98.73%).
- ❖ Les résultats ont montrés que la rétention du BM sur l'argile brute de Touggourt est rapide, 20 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/ adsorbât.
- ❖ La quantité du BM adsorbé sur l'argile brute de Touggourt diminue avec l'augmentation du pH, et les conditions optimales ont été trouvées à un pH est égale 7.
- ❖ Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du BM.
- ❖ La meilleure description des données expérimentales est obtenue avec le modèle de pseudo second ordre.
- ❖ Les isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich et Temkin du colorant bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

L'objectif de notre travail est de tester le pouvoir adsorbant de l'argile de Touggourt à l'état brute sur l'élimination du bleu de méthylène.

Les résultats ont montrés que :

- ❖ L'augmentation de rendement d'élimination avec la croissance de la concentration initiale de l'adsorbat (bleu de méthylène), le rendement atteint 99.61%.
- ❖ Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt est rapide et l'efficacité maximale atteint après 20min d'adsorption.
- ❖ Le rendement d'élimination du bleu de méthylène diminue avec l'accroissement de la dose introduite de l'adsorbant (argile brute de Touggourt), la dose optimale (0,25g), le rendement atteint (98.73%).
- ❖ La capacité d'adsorption et le taux d'élimination du bleu de méthylène augmente lorsque le pH décroît. Le meilleur rendement au pH 7, avec un taux d'élimination égal à 99,68%.
- ❖ L'efficacité d'adsorption de bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la température, donc le processus d'adsorption est exothermique.
- ❖ Les résultats expérimentaux sont faisables avec le modèle de Langmuir.
- ❖ La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre.

A la lumière de cette étude, nous pouvons juger que l'argile de Touggourt est un bon adsorbant marche à faible couts, qui possède une forte capacité pour éliminer BM à partir des solutions aqueuses.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaâdi -Maroc, 2014.
- [2] S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [3] A. Tahar, J.Marc Choubert, M.Pascal, M.Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.
- [4] N.Bahlouli, Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge 2 sur charbons actifs et argiles modifiées, Diplôme Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran-Algérie, 2013-2014.
- [5] M.Djabbar, Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Algérie,2014.
- [6] N. Joachim Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [7] N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud Mameeri Tizi ouzo-Algérie, 2012.
- [8] A.Abssi, Optimisation d'adsorption du Zn(II) sur la bentonite de Maghnia, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider- Biskra-Algérie, 2015.
- [9] G.Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Diplôme de Magister, Université Farhat Abbas Sétif-Algérie, 2014.
- [10] D.Sandrine, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone, Thèse de Doctorat, l'université d'Orléans, 2010.
- [11] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg -Tunis ,2011.
- [12] S.Benbou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.

- [13] M.Madani, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Diplôme de Master, Université Mohamed Khider – Biskra-Algérie, 2014.
- [14] N.Bouanimba ,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine-Algérie,2009
- [15] F.Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen-Algérie, 2012
- [16] N.Oubagha, Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Diplôme de Magister, Université Mouloud Mammeri- Tizi Ouzou-Algérie, 2011.
- [17] S.Guesmia, L'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider –Biskra-Algérie, 2015.
- [18] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.
- [19] N.Nmbouga, Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopyca* et d'*Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées, Thèse de Doctorat, Université de N' Gaoundéré en Cotutelle, 2012.
- [20] L.Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photo catalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse- France,2012.
- [21] N.Choufa, Epuration des eaux usées par un matériau argileux, Diplome de Magister, Université Mohamed Cherif Messaadia- Souk Ahras-Algérie, 2013.
- [22] M.Harrat, Contribution du procédé de fabrication de la céramique, Diplôme de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouargla-Algérie,2007.
- [23] F.Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007.
- [24] D.Chebli , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie,2012.

- [25] E.Guechi, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba-Algérie, 2013.
- [26] F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif-Algérie, 2014.
- [27] K.Jean, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Thèse de Doctorat, Université Lava,2008.
- [28] A.Boulal, Bouachma Mustapha, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Diplôme de Master, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf- Oran-Algérie, 2014.
- [29] J. Baliti ,A.Asnaoui,S.Abouarnadasse,L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering(IJIRAE),Université Moly Ismail Meknes,2014.
- [30] A.Aarfane, A.Salhi, M.El Krati,S.Tahiri,M.Monkade, E.K.Lhadi, M. Bensitel,Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers,Rapport bibliographique ,Université de Maroc,2014.
-

Résumé

Dans cette étude, nous avons procédé à l'élimination de colorant du bleu de méthylène en solution par l'adsorption sur l'argile de la région de Touggourt. Cette argile a été utilisée à l'état brut. Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que, l'effet de la dose de bentonite brute, le temps d'agitation, pH, la teneur initiale en bleu de méthylène et la température.

Nos résultats ont montré que l'équilibre est atteint pendant un temps de contact de 20 min, que le pouvoir de rétention du bleu de méthylène sur la bentonite brute diminue avec l'augmentation de pH, l'augmentation de la concentration du BM entraîne un accroissement de l'adsorption.

Les isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) ont été utilisées pour décrire l'adsorption de BM, le modèle de Langmuir à un meilleur coefficient de corrélation. Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du BM, les résultats ont indiqué que le pseudo second ordre est la meilleure corrélation.

Mots clés : adsorption- argile, colorant, bleu de méthylène.

ملخص

من خلال هذه الدراسة , لإزالة الصبغ الأزرق الميثيلين عن طريق عملية الإدمصاص بواسطة الطين الخام لمنطقة تقرت, تمت دراسة العديد من المعلمات , مثل , تأثير كتلة الطين الخام , إثارة الوقت , درجة الحموضة , التركيز الأولي لأزرق الميثيلين و درجة الحرارة .

أظهرت نتائجنا أنه يتم التوصل إلى التوازن خلال مدة 20د من الإدمصاص , إمكانية إحتجاز أزرق الميثيلين تنخفض مع زيادة درجة الحموضة و زيادة تركيز أزرق الميثيلين يؤدي إلى زيادة في عملية الإدمصاص .
إيزوتارم الإدمصاص (لونجمير , فروندليتش و طمكين) , إستخدم لوصف إدمصاص الأزرق الميثيلين ونموذج لونجمير هو أحسن معامل إرتباط , النماذج الحركية : (pseudo premier ordre, pseudo second ordre) استخدمت لتحليل البيانات التي تم الحصول عليها في ادمصاص أزرق الميثيلين. والنتائج بينت أن pseudo second ordre هو الأحسن.

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص – الطين – الصبغ – أزرق الميثيلين .

