



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et Techniques
Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique
Filière : Sciences de la matière
Spécialité : Chimie Moléculaire

Présentée par : HOSNI Allal

NEGGAZ Hocine Ahmed Abed Elhadi

Thème

**Adsorption des composants organique
sur des substances naturelles Des argiles
de Tissemsilt**

Soutenu le Devant le Jury :

CHAKER Yacine	Président	MCA	U. Tissemsilt
BOUCHETA Abbas	Encadreur	MCB	U. Tissemsilt
KAAS Sid Ahmed	Examineur	MAA	U. Tissemsilt

Année universitaire : 2021- 2022

Remerciements

Tout d'abord, tout louange à ALLAH qui nous a éclairé le Chemin du savoir et notre grand salut sur le premier éducateur notre prophète Mohamed.

Nous remercions chaleureusement notre encadreur

Monsieur BOUCHATA Abess pour ses aides précieuses,

Ses orientations et ses conseils.

Nous adressons nos vifs remerciements et nos sincères gratitudes à tous nos enseignants.

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU

De m'avoir donné la force et le courage de mener

A bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier cet humble travail à :

A mon très cher père et ma tendre mère

A mes frères et ma famille

A mes amis et mes connaissances

À : Tout ceux qui m'aiment et que j'aime

Allal

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU

De m'avoir donné la force et le courage de mener

À bien ce modeste travail.

Je tiens à dédier ce travail à la mémoire de mon père

WAHID que Dieu le miséricordieux l'accueille en son

vaste paradis.

À : ma chère maman et ma famille

À mes amis et mes connaissances

À : Tout ceux qui m'aiment et que j'aime

Hocine

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]
BM	Bleu de Méthylène	/
Na OH	Hydroxyde de sodium	/
H Cl	Acide de chlorhydrique	/
UICPA	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée	

Liste des figures

Figure I -1 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/fluide.....	1
Figure I-2:Schéma de l'adsorption physique.....	4
FigureI-3: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	4
Figure I-4:Model d'adsorption de Langmuir.....	4
Figure I-5:Modèle d'adsorption de multicouches	4
Figure I- 6 les isothermes (A linéaire ; B Freundlich ; C Langmuir).....	4
Figure II-1 la construction naturelle des argiles.....	4
Figure II-2:La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si ⁴⁺ entourés de quatre anions O ⁻² aux sommets	4
Figure II-3 : La couche octaédrique est constituée d'Al ³⁺ , généralement, entourés de six.....	1
hydroxyles OH	4
Figure III-1: Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire ..	4
Figure IV-1 : Un spectrométrie par fluorescence des rayons x (XRF)	4
Figure IV-2:Spectrophotomètre UV visible JENWAY 7305	4
Figure IV-3:L'argile brute de TISSEMSILT	4
Figure IV-4 :ci-dessous, schématise toutes ces étapes de purification	4
Figure IV-5:Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.....	4
Figure IV-6: Agitateur (j'er teste) pour différentes concentration.....	4
Figure IV-7 : Spectre infrarouge de l'argile brute de Tissemsilt.....	4
Figure IV-8 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption	4
Figure IV-9:(a) Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption	4
Figure IV-10: Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute Tissemsilt.	4
Figure IV-11 :(a) Influence de la masse de l'argile brute sur la capacité d'adsorption du BM ...	4
Figure IV-12 : Cinétique de fixation de BM sur l'argile avant et après la modification	4

Figure IV-13: . Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile brute et modifier en fonction de concentration.	4
Figure IV-14: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich	4
Figure IV-15: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.....	4

Liste des tableaux

Tableau I.1:Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau I-2:Les principales utilisations de l'argile	4
Tableau I.3:Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmis	4
Tableau II.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces ...	4
Tableau I-4:Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau II-1:Caractéristique minéralogique de l'argile brute de Touggourt	4
Tableau II-2 : Résultats d'analyse par rayon X.....	4
Tableau II-3 : Bandes d'adsorption IR de l'argile brute de Touggourt.....	4
TableauII-4:Coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption déduits du 33 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	4
Tableau II-5: Valeurs des coefficients de corrélation des deux modèles cinétique linéarité avec les résultats expérimentaux, et valeurs calculées de certains paramètres	4

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Nomenclature

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre I : L'adsorption

1-Introduction..... 3

I.1 Les types d'adsorption 3

I-2-1-Adsorption physique 4

I-2-2-Adsorption chimique 4

I-3-Différents types d'adsorbants 5

I-4-Cinétique d'adsorption 5

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

I-5-1-Influence du pH sur l'adsorption 6

I-5-2-Influence du Température sur l'adsorption 6

I-5-3-Influence de la nature de l'adsorbat sur l'adsorption 6

I-5-4-Influence de l'adsorbat sur l'adsorption 6

I-6-Description du mécanisme d'adsorption 6

I-7-Isothermes d'adsorption 7

I-7-1-Expressions mathématiques de quelques isothermes 8

I-7-1-1-Modèle de Langmuir 8

I-7-1-2-Modèle de Freundlich..... 9

I-7-1-3-Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller) 10

Chapitre II : Les argiles

II-1-Généralités	12
II-2-Formation des argiles	12
II-3-Structure des argiles	13
II-4-Utilisations des argiles	15
II-5-Argiles modifiées :.....	16
II – 6- Les argiles organo-philes :.....	16
II –7-Argile activée :	16
II –7-1-généralité.....	16
II –7-2-Les différentes études publiées dans le domaine de l’adsorption sur les argiles :.....	17

Chapitre III : Les colorants

III-1-Généralités.....	19
III -2-Classification	20
III -2-2-Classification tinctoriale	21
III -3-L’adsorption du bleu de méthylène	21
III -4-Toxicité des colorants.....	22
Conclusion	22

Chapitre IV : Partie Expérimentale

II-1-Introduction	24
IV-2-Matériels et appareillage	24
II-2-1-Matériels utilisés	24
II.2.2. Appareillage.....	24
IV-3- Spectrométrie UV-Visible :.....	26
IV-3-1 Principe :	26
IV-3-2. Application de la spectrométrie UV-Visible :	26
IV-4-Les produits utilisés	26
IV-4 Procédure de modification de l’argile :	29

IV-4 -1 Traitement chimique	29
IV-4 -2 Pontage de l'argile de tissemsilt avec du chlorure de fer (FeCl_3)	29
IV-5-Préparation Solution mère de BM.....	30
IV-6-Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile brute deTissemsilt.....	31
IV-6-1-Les expériences d'adsorption.....	31
IV-6-1-1 Préparation de l'adsorbant :	31
IV-6-1-2 Test d'adsorption	31
IV-7-Résultat et discussion	33
IV-7-1-Spectroscopie infrarouge de l'argile brute	33
IV-7-2-Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption.....	34
IV-7-3-Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption	35
IV-7-4-Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption	36
IV-8-Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur l'argile brute de tissemsilt	39
IV-8-1-Isotherme de Freundlich	39
IV-8-2-Isotherme de Langmuir	40
Conclusion	40
Conclusion Générale	42
Références bibliographiques	44

Résumé

ملخص

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Les diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent une grande pollution sur notre planète. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de surfaces contaminées au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée [1].

L'argile à l'état brut c'est l'une des solutions utilisées pour dépolluer les surfaces contaminées à cause de leurs propriétés adsorbantes. On a choisi dans nos travaux l'argile de Tissemsilt comme une matière adsorbante des polluants ciblés comme le bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est une substance toxique et persistante dans l'environnement donc il nécessite une 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 Tissemsilt.

Notre travail est divisé en trois chapitres comme suit :

Le premier chapitre, consiste en une étude bibliographique sur l'adsorption, leurs types, et les principaux facteurs influençant l'adsorption, ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le deuxième chapitre consiste en une étude bibliographique sur les argiles et leur formation, structure et leur application, contient aussi quelques informations sur les colorants.

Le troisième chapitre rassemble des informations bibliographiques sur les colorants leurs propriétés et sont impactés sur l'environnement et l'adsorption comme solution de remédiation.

Le quatrième chapitre consiste en une étude expérimentale 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 des différents modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

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

Chapitre I

L'adsorption

Chapitre I : L'adsorption

1-Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui spécifier la modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

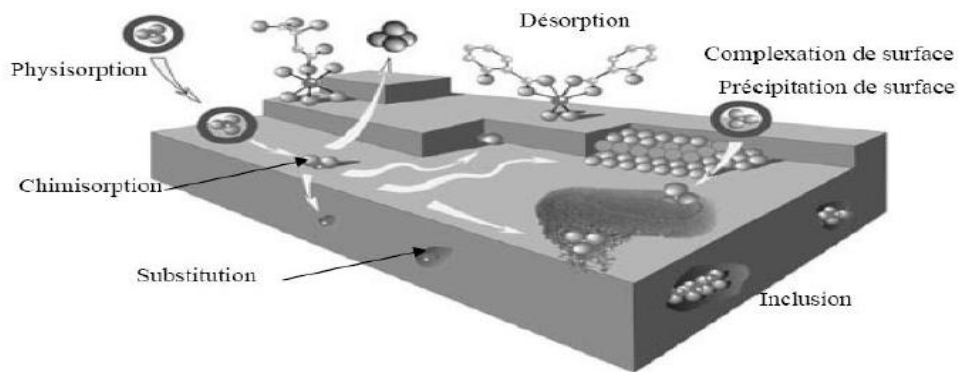


Figure I -1 Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/fluide [32]

I.1 Les types d'adsorption

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].

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].

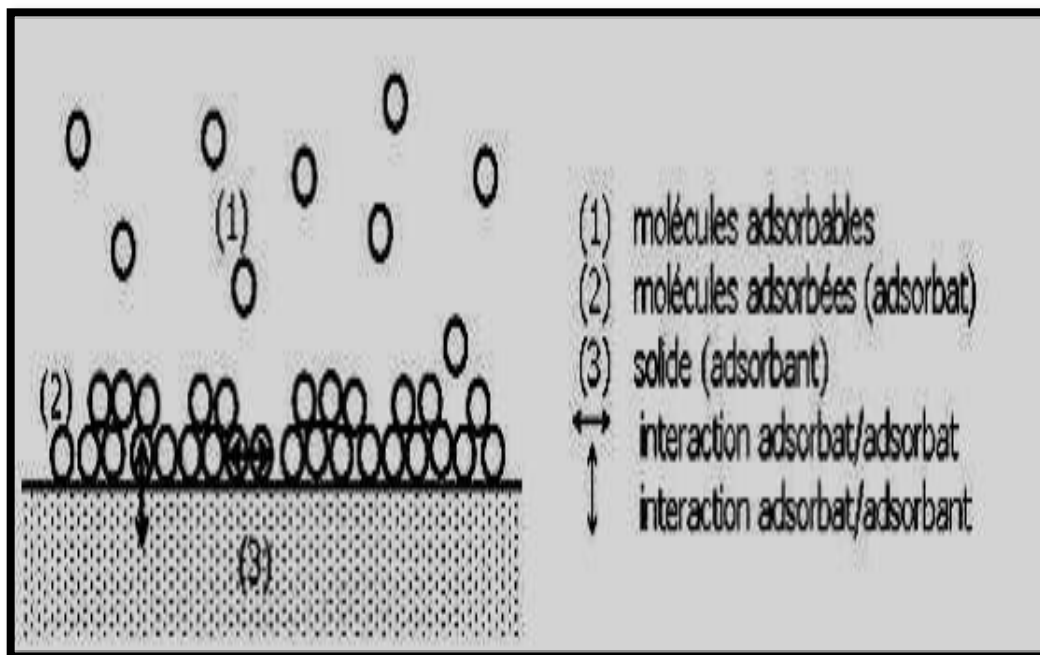


Figure I-2: Schéma de l'adsorption physique [6].

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

del'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 laplupart 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'adsorbat 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...)

-Adsorbat 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 possèdentle même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyde, abaisse en principe, la grandeurde 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 d'entrer en interaction [7].

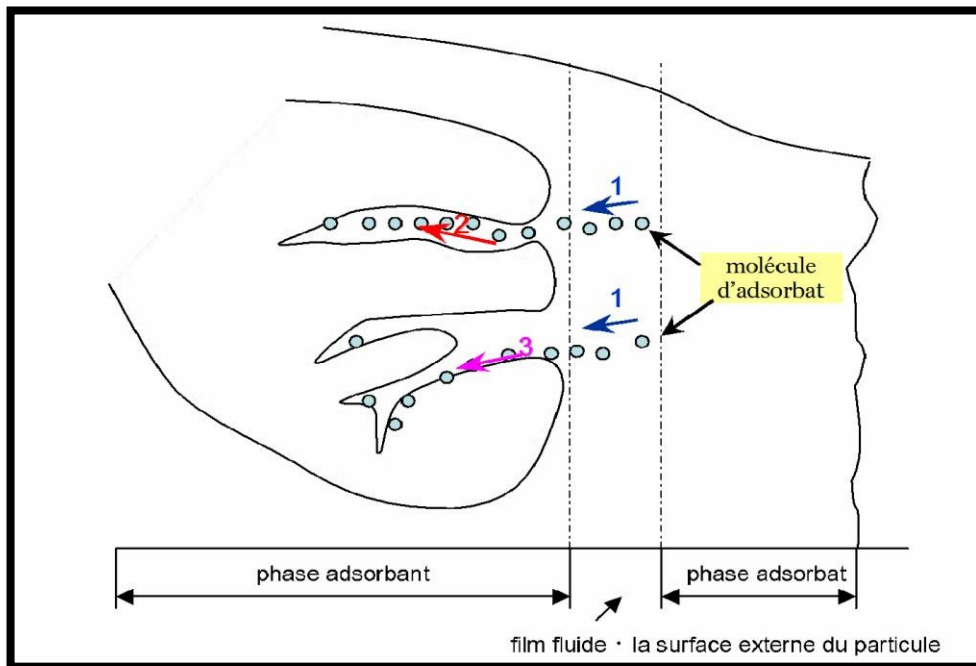


Figure I-3. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [7].

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'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat 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 milieu 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.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{C_e K_L}{1 + C_e K_L}$$

- q : quantité adsorbée par le matériau.
- C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre.
- K_L : Constant de Langmuir ou la constante d'adsorption à l'équilibre
- q_m : quantité maximale de l'adsorbat adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

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].

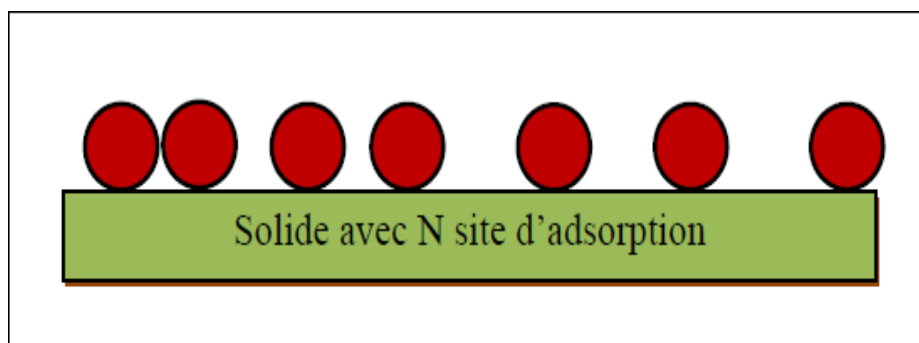


Figure I-4 : Model d'adsorption de Langmuir [2].

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:

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

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 :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + (n) \text{ Log } C_e \quad -$$

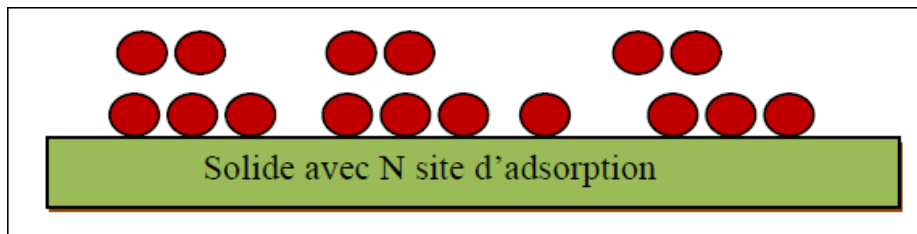


Figure I-5: Modèle d'adsorption de multicouches [2].

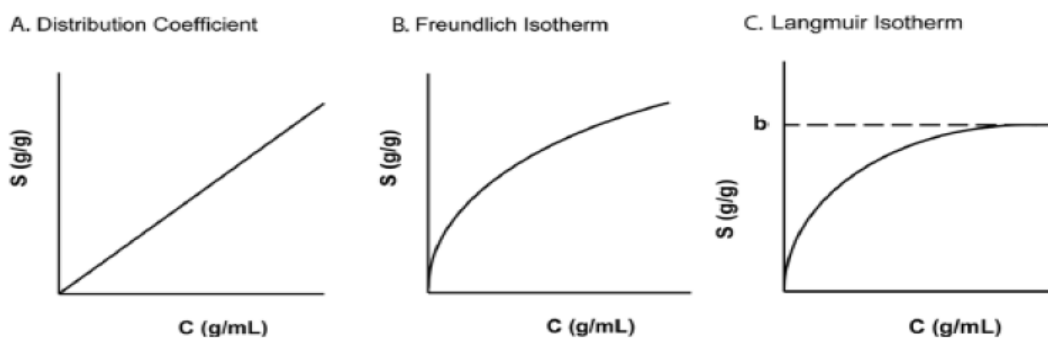


Figure I- 6 A : isotherme linéaire ; B : isotherme de Freundlich ; C : isotherme de Langmuir [52].

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 :

$$\frac{n^{ads}}{n_{mono}} = \frac{C(p/p_0)}{(1 - (p/p_0))(1 - p/p_0 + c(p/p_0))}$$

$$A_s = n_{mono} \times N_A \times a$$

- A_s specific surface area
- A cross section of an adsorbed molecule
- N_A Avogadro constant
- n_{mono} mono-layer capacity

Chapitre II

Les argiles

Chapitre II : Les argiles**II-1-Généralités**

Le terme d'argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) [19]

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par : [33,31]

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

II-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].

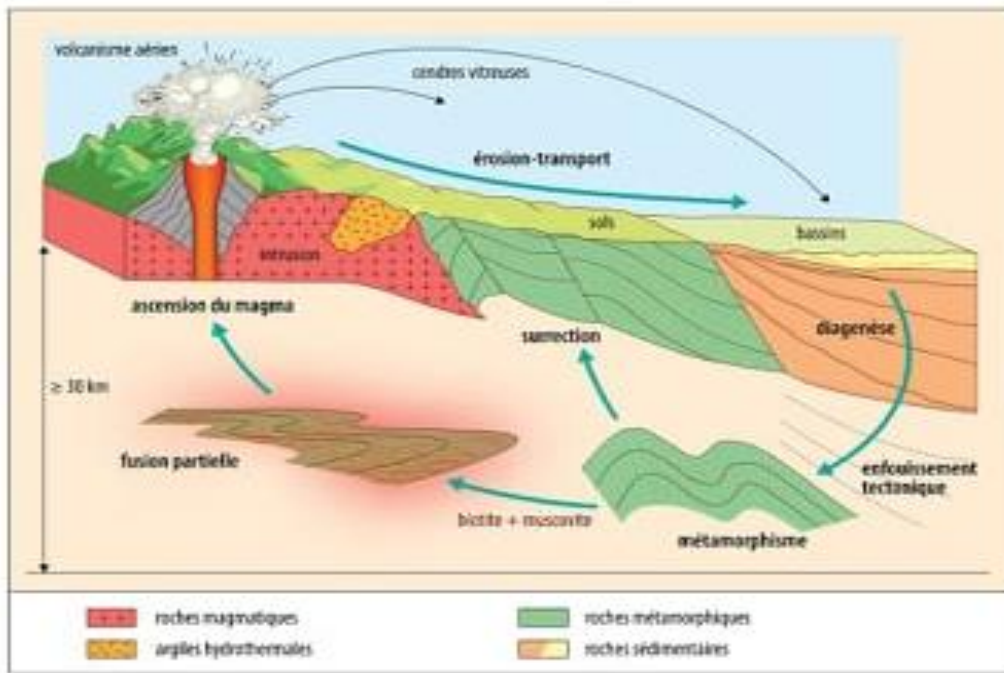


Figure II-1 la construction naturelle des argiles[34]

II-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].

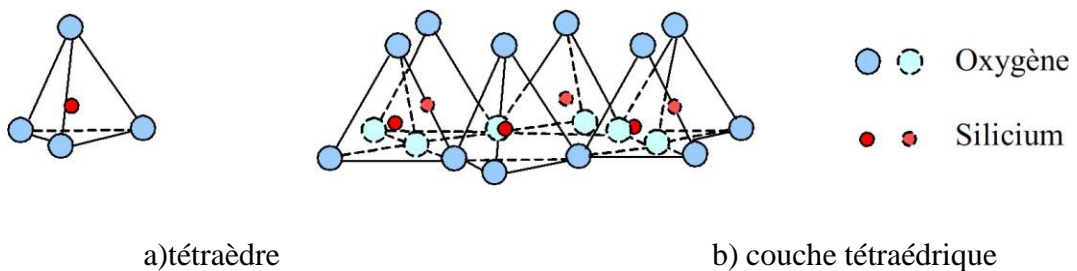


Figure II-2: La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si_4^+ entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.

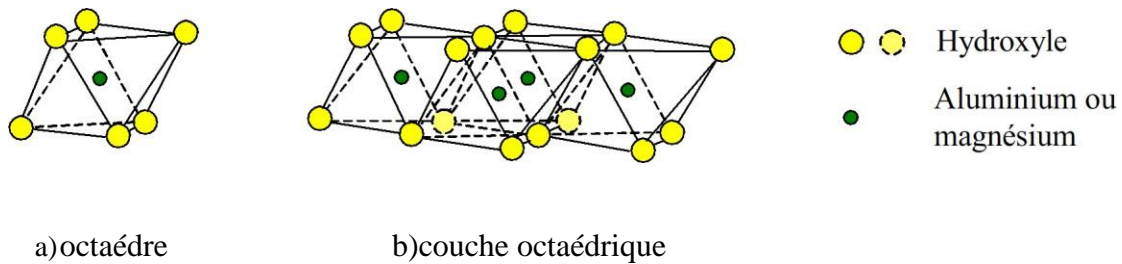


Figure II-3 : La couche octaédrique est constituée d’Al³⁺, généralement, entourés de sixhydroxyles OH

Tableau II.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[35]

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure		
		T = couche de tétraèdres	O = couche d’octaèdres	
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O		
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à T-O-T	3 couches T-O-T	
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations		
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O-T-O		
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux	T-O-	Enlattes
		T-O-T		T-O-T

II-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 cosmétiques.	pharmaceutique	set	<ul style="list-style-type: none"> • Liant des pommades. • Adsorbant de pharmaceutiques. 	Matières
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. 	
Pétro 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. 	

II-5-Argiles modifiées :

Pour améliorer les des argiles propriétés d'adsorptions il faut d'augmenter leurs valeur des matériaux naturels par des modifications quantifiées. Ces modifications sont principalement basées sur le type physicochimique d'échange d'ion.

Habituellement, selon la nature de la modification, non seulement l'adsorbant hydrophobe peut être obtenu, mais également des catalyseurs hétérogènes peuvent être utilisés .ceux –ci incluent l'échange d'ion avec des cations organiques ou inorganique, le greffage de composés organiques, l'activation acide, la calcination, etc.

II – 6- Les argiles organo-philes :

Le traitement organo-phil est un échange cationique, les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace inter foliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkyl amines.

Lors de la réaction d'échange ,la tête polaire du tensio actif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace inter foliaire rendant ainsi l'argile organo-phile et augmente la distance inter foliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il ya une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application(55%)est le domaine des nano-composites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption.[35]

II –7-Argile activée :**II –7-1-giniralité**

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. L'activation en général est dépendante de paramètres suivants [36 37] :

- la durée d'activation.
- la température d'activation.
- la nature et la concentration de l'agent activant.
- le rapport liquide-solide.

L'activation chimique est utilisée généralement pour l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables, elle se fait en général en utilisant des acides forts, sulfuriques chlorhydriques et nitriques. L'activation par ces derniers est souvent accompagnée par le départ des composés Al_2O_3 et Fe_2O_3 [38 39 40]

Par contre la charpente de Si n'est pas affectée par l'activation, son taux augmente dans le matériau. La quantité des composés libérés est proportionnelle à la concentration de l'agent activant, le départ de tous ces constituants provoque un début de formation de silice amorphe.[41]

L'activation aux acides forts a ses avantages comme elle a ses inconvénients, car elle accroît la surface spécifique mais détruit brutalement la CEC.[42]

L'activation thermique est une exposition de l'argile à des chaleurs allant de 110°C à 500 ou 600 °C selon la résistance du matériau aux phénomènes de frittage qui détruisent les pores de l'argile [43]

II –7-2-Les différentes études publiées dans le domaine de l'adsorption sur les argiles :

Le procédé d'adsorption sur les argiles organo-philes, activées et activées organophiles montre une efficacité et une performance importante pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les colorants et les métaux lourds [56]

Plusieurs études sont publiées concernant l'adsorption de ces polluants par les argiles , parmi ces études, on cite:

Le Pluart et col, 2002 ont préparé plusieurs bentonites modifiées soit par des ions d'alkyl ammonium (la longueur de chaîne alkyl entre 8 et 18 carbones) ou bien par des organo silanes (différentes fonctionnalisations), dans le but d'étudier les différents paramètres régissant l'échange cationique entre la bentonite et les ions organiques ,évaluer la quantité intercalée et proposer un mécanisme sur l'organisation des ions dans les galeries de la bentonite[44].

De leur côté **Yilmaz et col, 2004** ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyletriméthyle ammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol[45].

Chapitre III

Les colorants

Chapitre III : Les colorants

III-1-Généralités

Un colorant est un composé organique coloré cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre absorbe fortement la lumière et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques comprenant la liaison hydrogène, de Van Der Waals, ou les forces ioniques ainsi que dans certains cas chimiquement liées par des liaisons covalentes [46].

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. [53].

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 cuir 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

III -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].

III -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].

III -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].

III -3-L'adsorption du bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène est un composé de formule chimique $C_{16}H_{18}ClN_3S$ avec une masse moléculaire 373,91 g/mol se trouve sous forme solide cristallin .nommé dans UICPA chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium . sont première utilisation en 1876 pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La, 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].

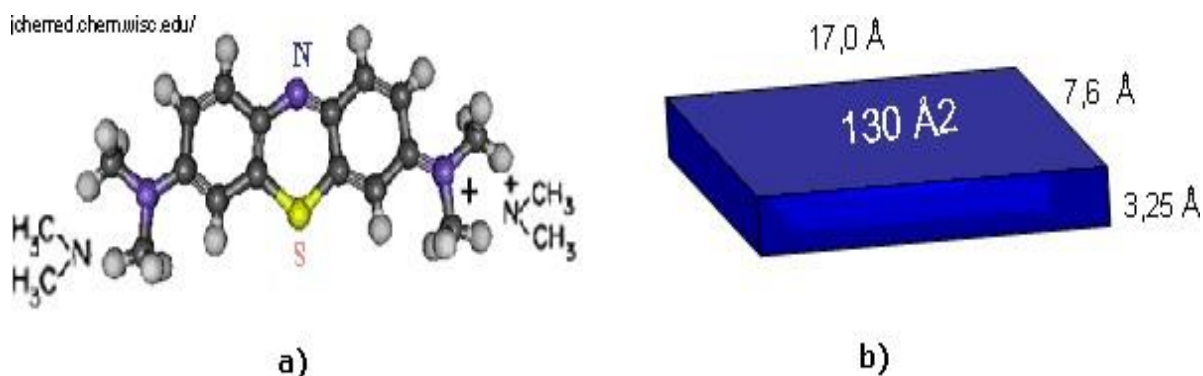


Figure III-1: Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire.

III -4-Toxicité des colorants

Les rejets d'effluents chargés en colorants des industries textiles, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, est liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (toxicité aiguë et toxicité chronique). De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique, etc.....) ainsi dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme, etc....) [47].

Il y a plus de 30 ans, l'industrie des colorants en Europe occidentale a commencé à étudier les propriétés toxicologiques des colorants. Actuellement, des lois et des règlements exigent des fabricants, d'évaluer le potentiel de risque, de chacune de leurs substances [48].

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

Notre étude bibliographique est basée sur le phénomène d'adsorption et leurs mécanisme dans la première chapitre , dans la deuxième on a essayé de résulter les propriétés des argiles comme un adsorbants fréquemment utilisé et dans la troisième on a collectés des informations sur les colorants comme des polluants traité par la phénomène d'adsorption . et les différents types isothermes d'adsorption .

Chapitre IV

Partie Expérimentale

Chapitre IV : Partie Expérimentale**II-1-Introduction**

Au cours de ce chapitre, on a commencé par tester l'influence des principaux paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant ('argile brute de Tissemsilt), la température, les concentrations initiales de colorant sur l'élimination de BM à partir de processus d'adsorption ont été étudiés.

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

IV-2-Matériels et appareillage**II-2-1-Matériels utilises**

Les dispositifs expérimentaux sont constituent de :

- ✓ Bécher.
- ✓ 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 :

$$D_o = \log I/I_o = \epsilon l C$$

- **D_o** : Densité optique.
- **I et I_o** : Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à

Un spectrométrie par fluorescence des rayons x (XRF)



Figure IV 5 Un spectrométrie par fluorescence des rayons x (XRF)



Figure IV-2: Spectrophotomètre UV visible model JENWAY 7305

IV-3- Spectrométrie UV-Visible :

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction de la matière et du rayonnement électromagnétique dans le domaine 180-800 nm [53].

IV-3-1 Principe :

Une transition électronique correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée vers une orbitale moléculaire excitée vacante, par absorption d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité [53].

IV-3-2. Application de la spectrométrie UV-Visible :

La spectrométrie UV-Visible n'est pas utile pour caractériser les composés organiques, les spectres présentent peu de bandes qui ne sont pas caractéristiques. En effet, des groupements chromophores différents peuvent absorber à la même longueur d'onde en raison des déplacements dus à leur environnement [53].

Lorsque le spectre d'une molécule ou d'un ion est connu, la spectrométrie UV-Visible est très utile pour faire de l'analyse quantitative. On applique la loi de Beer Lambert:

$$A = \varepsilon.C.l$$

On considère une cuve de longueur l , traversée par un rayonnement de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 . On introduit dans cette cuve un composé en solution de concentration C . S'il y a absorption, le rayon sortira avec une intensité I ($I < I_0$) [53]

- ✓ Un thermomètre.
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ centrifugation (500 tours.mn-1)

IV-4-Les produits utilisés

-- Argile brute de Tissemsilt.

Nous avons travaillé au cours de cette recherche avec l'argile de djebel Ain el hadjar (Tissemsilt situé à l'ouest d'Algérie). (Figure IV-2).



Figure IV-3: L'argile brute de tissemsilt

Les caractéristiques minéralogiques déterminées par le laboratoire d'application des électrolytes et des poly électrolytes organiques (LAEPO) université de Tlemcen sont résumées dans le tableau suivant.

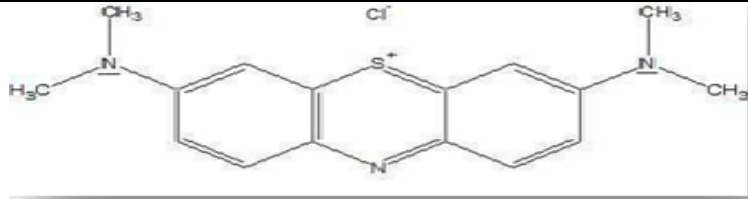
Tableau IV-1. : Propriétés de l'argile étudiée

Propriété	Valeurs
taux d'humidité	6.1 %
PH	2.7
densité apparente	487 Kg/m ³
Surface (BET),	187 m ² /g
Perte au feu,	13 %

Tableau IV-2: Caractéristique minéralogique de l'argile brute de Tissemsilt.

Les compositions	Cd	Sb	Ag	Ba l	Zr	Sr	Pb	W	Fe	Cr	V	Ti	K	Ca	Si	Cl	S
Pourcentage %	0.002	0.001	0.01	70.39	0.04	0.042	0.003	0.011	1.75	0.022	0.012	0.180	0.489	26.09	0.49	0.047	0.360

✓ Bleu de méthylène(BM).

formule	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire	319,85g / mol
Densité	400 - 600 kg/m ³
Structure	
Solubilité	g/l (20 °C)

✓ Hydroxyde de sodium (Na OH) : pureté 97%, et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).

✓ Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).

✓ Chlorure de fer III 40% $FeCl_3 \cdot 2,80 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ $1,4 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ (BIOCHEM CHEMOPHARMA)

IV-4 Procédure de modification de l'argile :**IV-4 -1 Traitement chimique**

Pour éliminer les impuretés dans l'argile brute on a dispersés 60 g de cette argile dans un bêcher contenant 750 ml d'eau distillée et déminéralisée, le tout est maintenu sous agitation mécanique pendant 30 mn. On ajoute ensuite une solution tampon de pH 7,3 composée de :

- Citrate de sodium 0,3 M, pour enlever l'aluminium en position liée aux feuillets 2/1 (espace inter feuillets) par des liaisons plus ou moins fortes,
- Bicarbonate de sodium 1 M, pour la dissolution des composés amorphes minéraux et organiques,
- Chlorure de sodium 2 M

Le mélange est chauffé à une température de 75°C. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium, le mélange est refroidi puis filtré. La destruction des carbonates est assurée par le lavage plusieurs fois à l'acide chlorhydrique 0,5 M.

Après lavage l'argile est filtrée puis lavée jusqu'à élimination de chlore.

Ensuite on a redispersée L'argile dans 2,5 litres d'eau oxygénée à 30 volumes pendant une nuit puis chauffée à 70 °C afin d'éliminer toutes les matières organiques. L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois avec du NaCl 1M puis à l'eau distillée et déminéralisée jusqu'à élimination complète du chlore (test au chlore par $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$). La saturation de la l'argile par des ions Na^+ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution NaOH 1M, le pH ne dépasse pas 9. Le produit récupérée est séché à température 110 °C, dans une étuve, puis broyée est gardée dans un dessiccateur.

IV-4 -2 Pontage de l'argile de tissemsilt avec du chlorure de fer (FeCl_3)

L'intercalation de l'argile par différentes espèces ou composés chimiques (métaux, polymères minéraux ou organiques, complexes, ...) a pour but d'augmenter sa surface et sa porosité. En effet, cette procédure permet :

- D'augmenter davantage les distances basales ($d(001)$) et l'espace entre les feuillets
- De créer des pores dans les plans perpendiculaires des feuillets de l'argile.

Le pontage est obtenu par calcination sous atmosphère oxydante (air, oxygène) de l'argile intercalée par des espèces minérales.

Des suspensions, dans l'eau bi-distillée et déminéralisée, de 36 g.L^{-1} de l'argile, bien homogénéisée pendant une heure sont préparées. A ces suspensions on ajoute lentement, sous agitation mécanique rapide et permanente, goutte à goutte (2 ml/min) 250 ml de la solution FeCl_3 ,

La suspension est ensuite maintenue en agitation pendant 24 h pour une insertion maximale. Après filtration et centrifugation ($500 \text{ tours.mn}^{-1}$) le résidu argileux est séché pendant une nuit à 110°C dans une étuve, puis broyé. La calcination est menée dans un four à moufle pendant 4 h à 300°C , lors de cette opération les composés organiques (acétates, ...) sont éliminés.

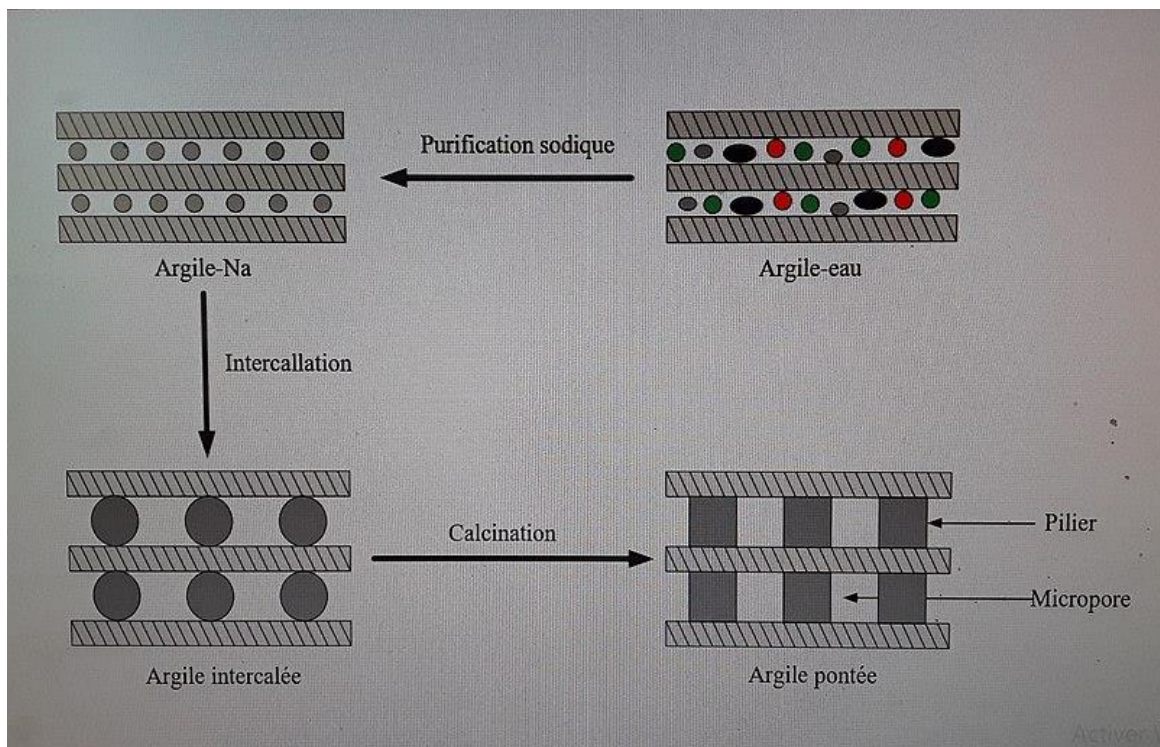


Figure IV-6 procédure de modification de l'argile [32]

IV-5-Préparation Solution mère de BM

Pour tracer la courbe d'étalonnage l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène. On a préparé une série des concentrations a partir d'une solution mère du bleu de méthylène de $C= 1\text{g/l}$ dans l'eau distillée ($\text{pH}=5,87$; $T=25\text{C}^0$).

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

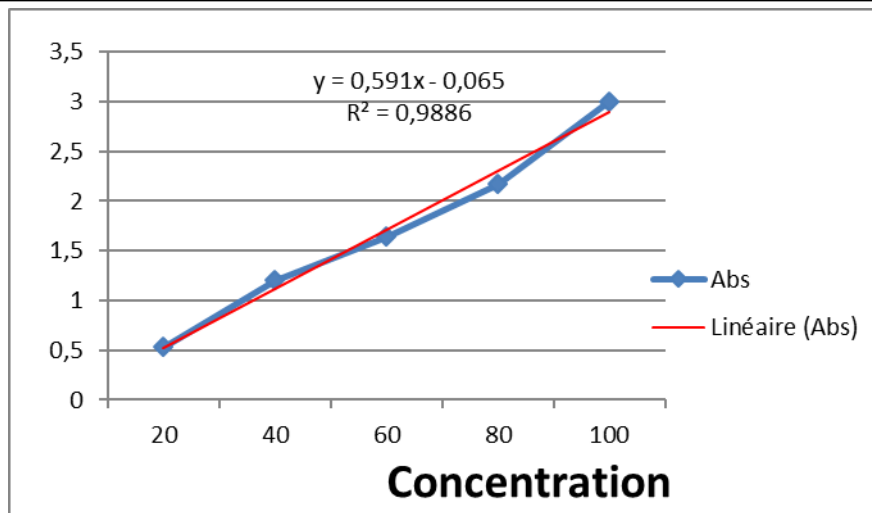


Figure IV-5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.

IV-6-Optimisation de l'adsorption du colorant sur l'argile brute deTissemsilt

IV-6-1-Les expériences d'adsorption

IV-6-1-1 Préparation de l'adsorbant :

Dans cette première étape, les échantillons de argiles subi une opération de broyage. suit d'une séchage à l'étuve à une température de 110 C° pendant 24 h. Après cela, le refroidissement été effectué dans un dessiccateur mené d'une substance hygroscopique.

IV-6-1-2 Test d'adsorption

Dans cette expériences d'adsorption On a effectuées une 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 Tissemsilt), la masse de l'argile brute de Tissemsilt 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'er teste (2heures) avec une vitesse d'agitation de 200tr/min (figure IV-5).



Figure IV-6: Agitateur (j'er 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 :

$$q_t = (c_0 - c_e) \times \frac{V}{m}$$

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 :

$$R = 100 \times \frac{(c_o - c_e)}{c_o}$$

IV-7-Résultat et discussion

IV-7-1-Spectroscopie infrarouge de l'argile brute

Le spectrophotomètre infrarouge fonctionne dans l'intervalle 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.

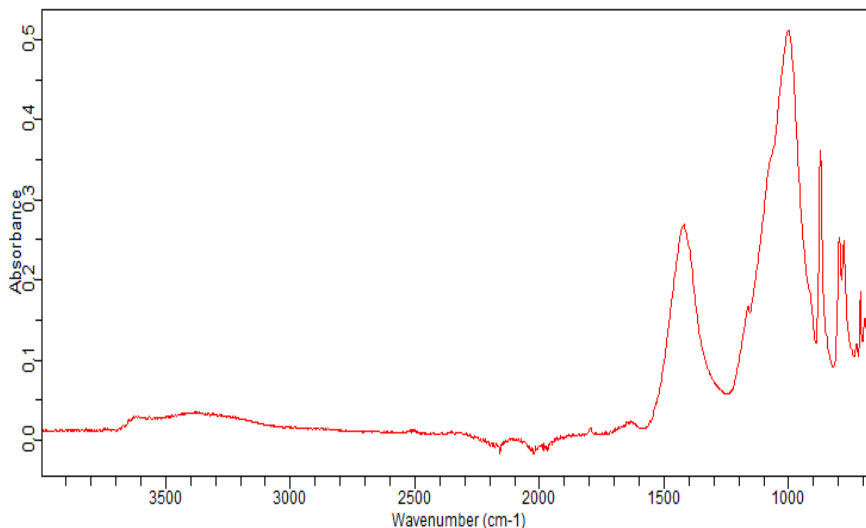


Figure IV-3 : Spectre infrarouge de l'argile brute de tissemsilt

Tableau IV-3 : Bandes d'adsorption IR de l'argile brute de Tissemsilt.

Nombre d'onde ν (cm ⁻¹)	Types de vibrations
780-880	.C-H aromatique (O-M-P) (élongation)
1000-1250	C-O (élongation)
1430-1470	déf. -CH ₃ déformation

IV-7-2-Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption

Nous avons réalisé cette expérience pour des teneurs initiales en BM variant de 20 à 100 mg/l. La masse de l'argile brute de introduite est de 0.01 g. selon le tableau suivant :

C (mg/l)	20	40	60	80	100
Abs	0.15	0.32	0.42	0.61	0.78
R%	97.29	98.60	99.07	99.30	99.44

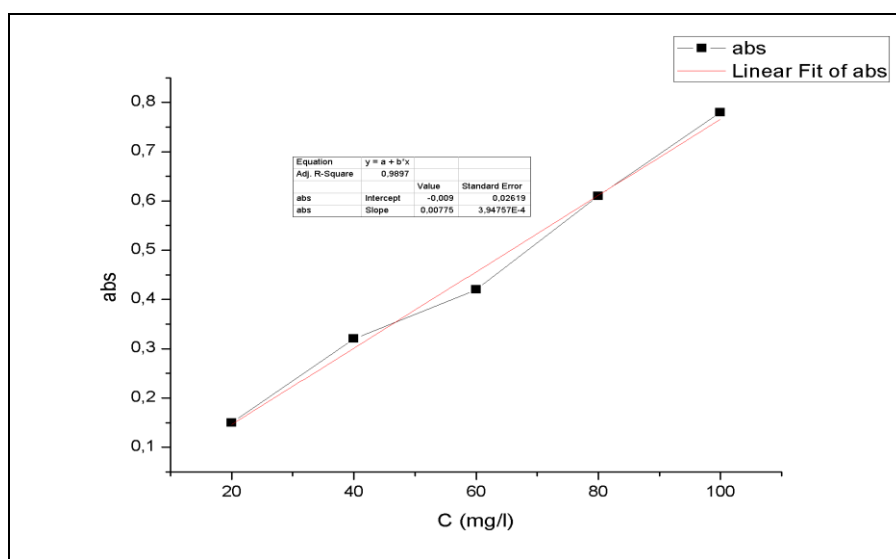


Figure IV-8 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption

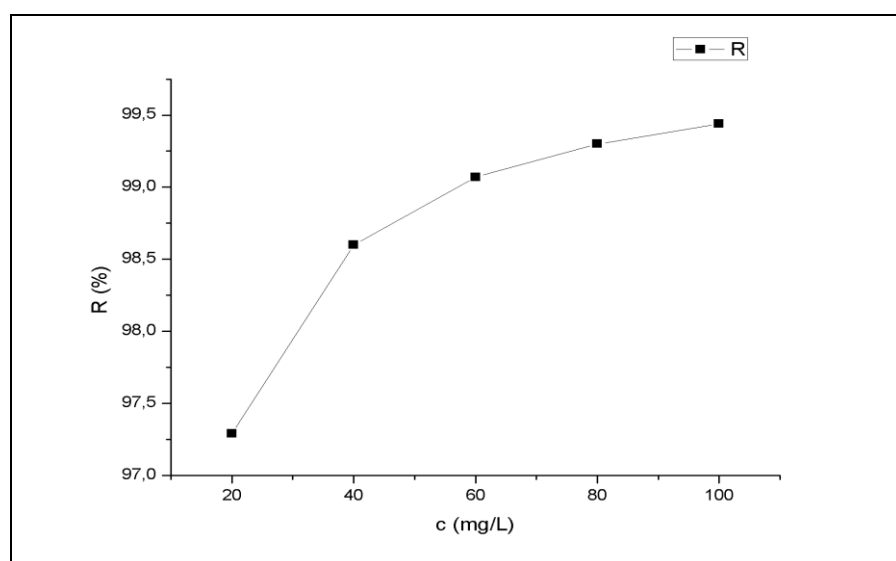


Figure IV-9 Effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption

Nous pouvons constater d'après les résultats présentés sur la (Figure IV-8 et figure IV-9) , que le rendement augment progressivement avec l'augmentation de la teneur initiale en colorant jusqu'à la stabilisation du rendement à partir une concentration de 100 mg/l, donc on peut conclure que la performance d'adsorption dépend du nombre de sites vacants sur la surface de l'argile brute.

IV-7-3-Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption

On a suivi cinétiquement d'adsorption du BM pour une teneur initiale en BM égale à 50 mg/l et pour une masse constante de l'adsorbant (0,1g) et au pH égal à 5.87, température est de 25°C. Le suivi de la teneur résiduelle en BM a été effectué en fonction du temps d'agitation (1 heures).

Les résultats obtenus (Figure IV-10 c=temps) montrent que le rendement d'élimination du BM varie avec le temps d'agitation, le maximum d'efficacité au bout de 10 minutes pour l'argile brute. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à ce temps est de 97,26 % 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.

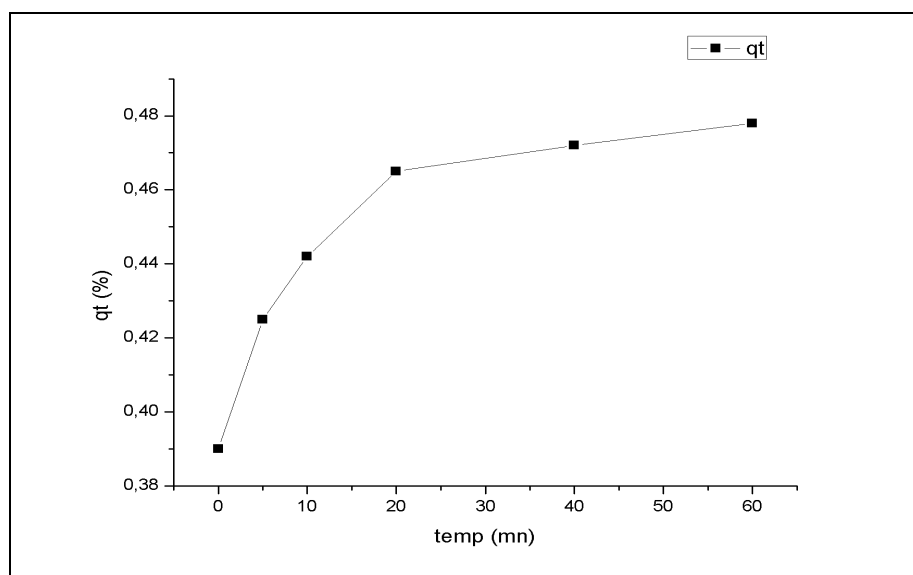


Figure IV-10 :Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du BM sur l'argile brute
Tissemsilt.

IV-7-4-Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption

La capacité d'adsorption et le taux d'adsorption du BM à différentes masses de l'argile (figure IV-10) mélangée avec 250ml de la solution du BM, on remarque qu'une masse optimale de 0,4 g 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.

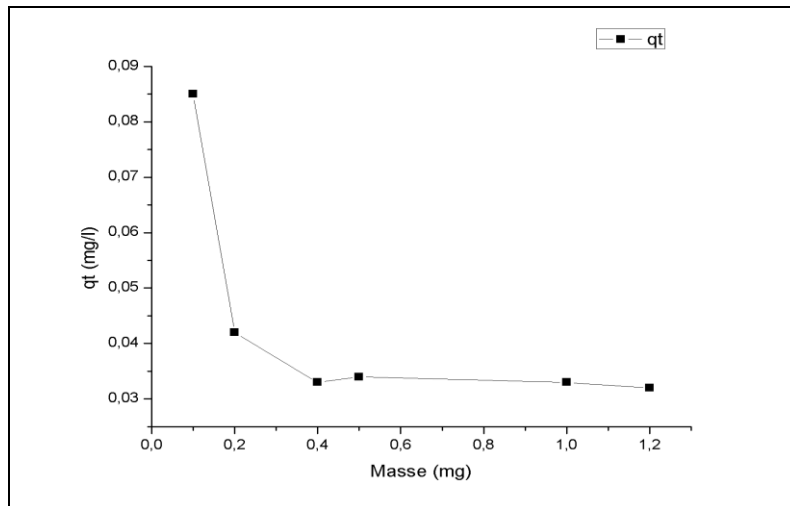


Figure IV-11 :(a) Influence de la masse de l'argile brute sur la capacité d'adsorption du BM.

Tableau 4. 5: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du BM sur l'argile brute

Ci (mg/l)	50mg/L					
Masse d'argile (g)	0.1g					
V solution (ml)	500ml					
abs	0.32	0.365	0.379	0.396	0.402	0.407
Temps (mn)	0	5	10	20	40	60
Ce (mg/l)	0	0.542	0.557	0.580	0.587	0.593
Cads (mg/l)	0	49.45	49.44	49.42	49.41	49.40
X (mg)	0	24.735	24.72	24.71	24.705	24.70
X/m (mg/g)	0	247.35	247.2	247.1	247.05	247.0
% ads	0	22.43	23.13	24.46	24,98	25.31

Tableau 4. 5: Valeurs des paramètres caractérisant la cinétique de fixation du BM sur l'argile modifiée par Fr

Ci (mg/l)	50mg/L					
Masse d'argile (g)	0.1g					
V solution (ml)	500ml					
abs	0.39	0.425	0.442	0.465	0.470	0.472
Temps (mn)	0	5	10	20	40	60
Ce (mg/l)	0	0.542	0.557	0.580	0.587	0.593
Cads (mg/l)	0	49.45	49.44	49.42	49.41	49.40
X (mg)	0	24.73	24.72	24.71	24.705	24.70
X/m (mg/g)	0	247.35	247.2	247.1	247.05	247.0
% ads	0	26.81	27.53	28.66	29	29.29

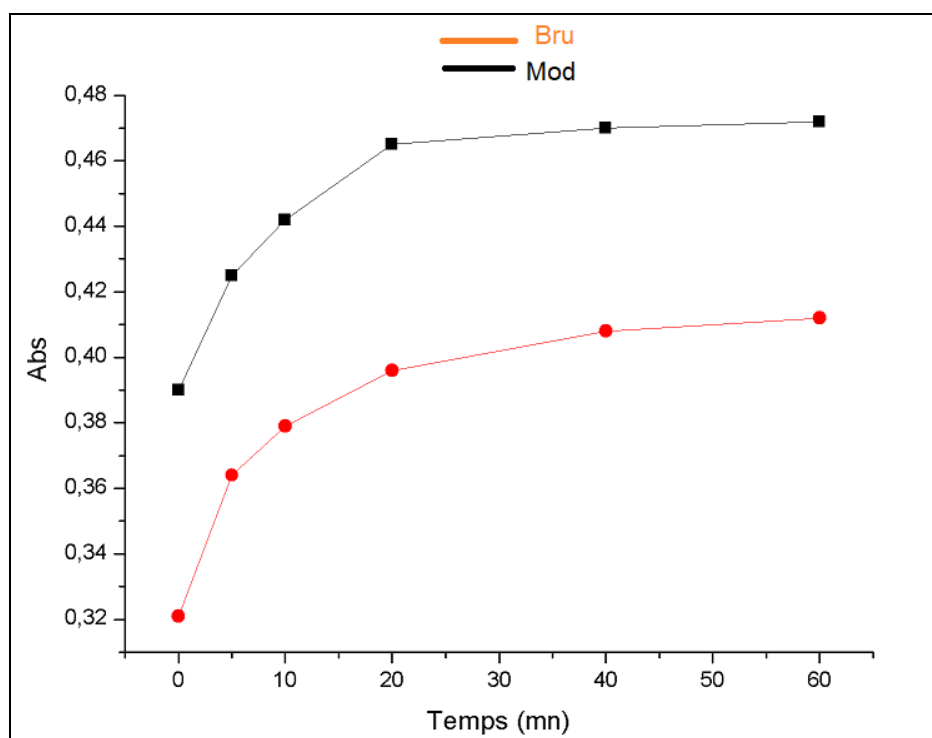


Figure IV.12: Cinétique de fixation de BM sur l'argile avant et après la modification

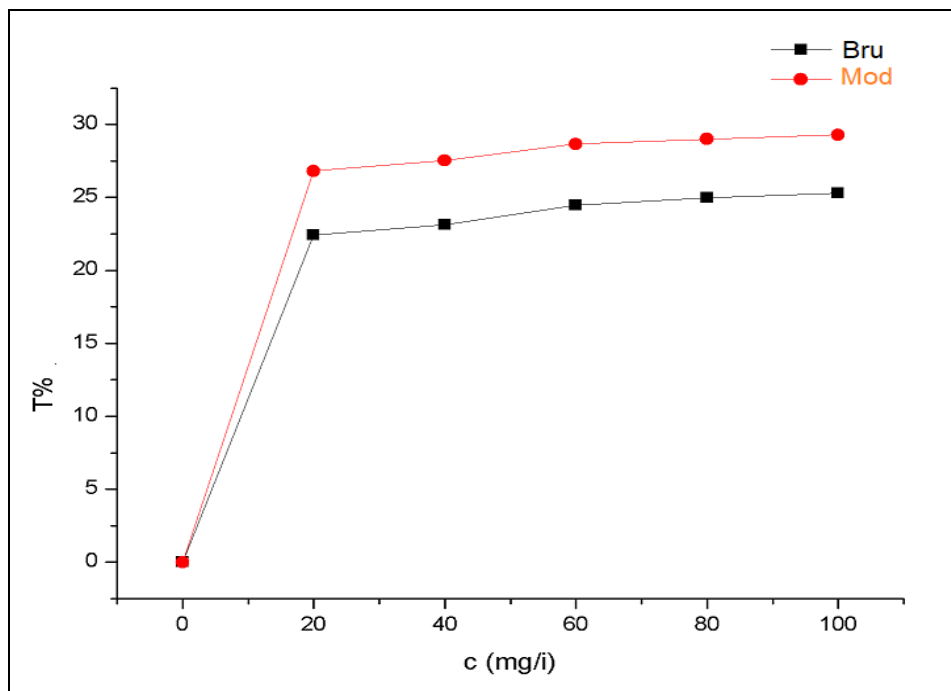


Figure IV-13. Le taux d'élimination du bleu de méthylène sur l'argile brute et modifier en fonction de concentration.

IV-8-Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur l'argile brute de tissemsilt

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

Pour étudier Les isothermes d'adsorption on a met pendant 2 heures sous agitation de 200tr/min une masse 0,25 g de l'adsorbant dans des solutions colorées à même concentrations de 15 mg/l. 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. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures (II-13 ; II-14, II-15) au dessous.

IV-8-1-Isotherme de Freundlich

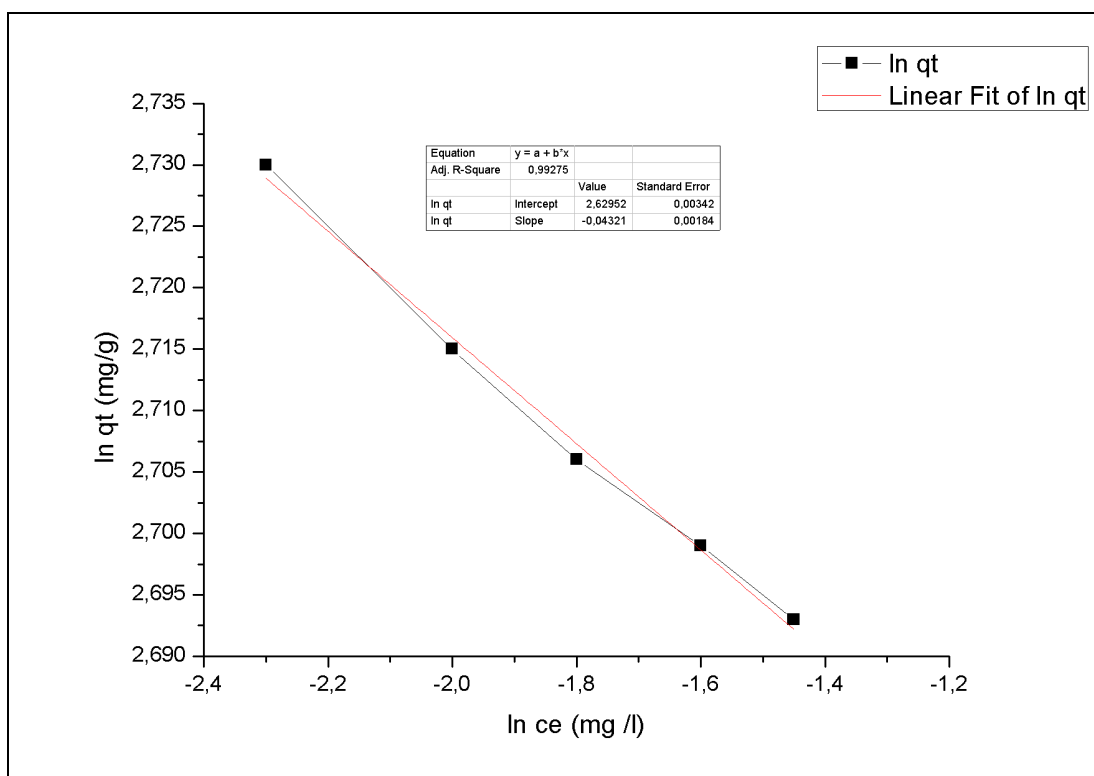


Figure IV-14: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich.

IV-8-2-Isotherme de Langmuir

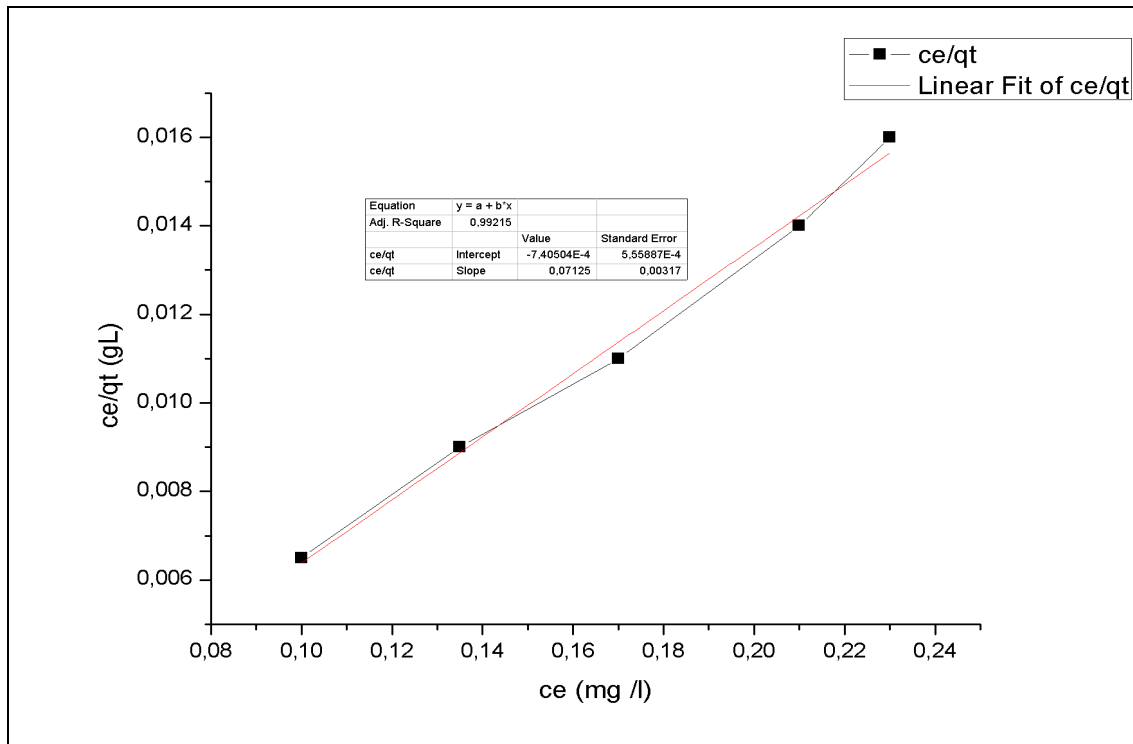


Figure IV-15: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.

Conclusion

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

- ❖ L'argile brute de tissemsilt a un important rendement d'adsorbant sur le BM (le rendement 99.06%).
- ❖ Les résultats ont montré que le taux de rétention du BM sur l'argile brute de tissemsilt est rapide, 20 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/ adsorbât.
- ❖ L'efficacité d'adsorption de BM diminue avec l'augmentation de la masse de l'argile. Cette diminution peut être expliquée par une disponibilité en nombre de liaisons actives sur la surface d'adsorbant.
- ❖ Les résultats ont montré que la modification réalisée sur l'argile brute de tissemsilt augmente le taux d'adsorption de BM de 22% jusqu'à 27%.
- ❖ L'isotherme d'adsorption de Langmuir décrit mieux l'adsorption de bleu de méthylène sur l'argile modifiée que l'isotherme de Freundlich.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de notre étude est de tester le pouvoir adsorbant de l'argile brute de Tissemsilt sur l'élimination du bleu de méthylène.

Les résultats ont montré que :

- ❖ L'augmentation de rendement d'élimination avec la croissance de la concentration initiale de l'adsorbat (bleu de méthylène), le rendement atteint 99.06%.
- ❖ Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de tissemsilt est à une grande vitesse et l'efficacité maximale atteinte 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 tissemsilt), la dose optimale (0,4g), le rendement atteint (99.06%).
- ❖ La modification réalisée au cœur de cette étude augmente le rendement d'adsorption de BM sur l'argile de tissemsilt .
- ❖ À la lumière de cette étude, nous pouvons juger que l'argile de tissemsilt a une forte capacité à éliminer les BM des solutions aqueuses et à faible coût.

Cette étude pourrait être améliorée à l'avenir avec plus de recherches scientifiques à exploiter dans l'aspect économique et environnemental

Références

bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, Université Abdelmalek Essaïdi -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

Références bibliographiques

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] Om Bouras <<PROPRIETES ADSORBANTES D' ARGILES PONTEES ORGANOPHILES SYNTHESE ET CARACTERISATION>> Thèse de doctorat de DEL'UNIVERSITE DE LIMOGES, France, 2003.

[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.

Références bibliographiques

- [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.
- [31] Fabries J et Weisbord A. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre . (1991).

Références bibliographiques

- [32] 1 Mohamed amin chemrak Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé 2018/2019 Figure5 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/fluide
- [33] Millot G. Géologie des argiles .Edition Masson.Paris .(1964)
- [34] représentation schématique du cycle des argiles dans la croûte continentale (d'après R.J.Merriman 2005)
- [35] Pédro G Les minéraux argileux , Constituants et propriétés du sol. Edition Masson .(1994)
- [36] M.F.Abou Taleb et al. Radiation synthesis , caractérisation et dyeadsorption of alginate –organophilic montmorillonite nanocomposite .Carbohydrate Polymers87,2263-2269 » .2012
- [37] F.R Valenzuela –Diaz , p Souza-Santos ,Quim .Nova .24(2001)263-268
- [38] H.Babaki,A Salem ,A .Jafarizad, « Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid », Mater .Chem Phys .108 (2008)
- [39] S.C Kheok. and E. E Lim.. Mécanisme de palm oil bleaching by montmorillonite clay activates at various acid concentration; J A.O.C.S. 59, 129- 131. (1982)
- [40] S.C Kheok. and E. E Lim.. Mécanisme de palm oil bleaching by montmorillonite clay activates at various acid concentration; J A.O.C.S. 59, 129- 131. (1982)
- [41] N .Jovanovic., et J .Jonackovic., Pore structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite ; Applied Clay Science, 6 , 59- 68. (1990).
- [42] R. Mokaya, , W Jones, , M. E Davies. & M. E WhittlePréparation of alumina- pillared acid – activated clays and their use as chlorophyll adsorbent. J. Mater .chem.,3, 381- 387. . (1993).
- [43] N .Jovanovic., et J .Jonackovic., Pore structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite ; Applied Clay Science, 6 , 59- 68. (1990).
- [44] Kac, T. Komadel P and Muller D. Acid- treated montmorillonite : a study by Si and Al

Références bibliographiques

- [45] ESrasra., , F.Bergaya, H Vandamme. & N.K Ariguib. Surface properties of an activated bentonite decolorisation of rape- seed oils. *Applied Clay Science*, 4, 411-421. (1989)
- [46] E.G Pradas., M.V Sanchez., M. S. Viviana..et A.G Campo.Adsorption of chlorophyll-a from acetone solution on natural and activated bentonite; *J. Chem Tech. Biotechnol.*,61, 175-178. . (1994).
- [47]] Nistor D., Dron P.I., Surpateanu G.G., Siminiceanu I., Miron N.D., AzzouzA.« Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in de-pollution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,84,527–530». 2006
- [48] Azzouz A., Zvolinschi A., Rotar D., Elisei R.« Optimization of whey separation process. *Science et Technologie, Constantine (ISSN-1111-5041)*, 19, 88–91». 2003
- [49]] L.Howard. Needles, «Textile fibres ,dyes ,finishes, and processes » .University of California ,Davis,Davis California (Mars 1986) .
- [50] K. Hunger, « industrial dyes : chemistry, properties, applications », Edition : Wiley vch (2003)
- [51] Néji Besbes, Houyem Jellali, Patrick Pale et Mohamed Lotfi Efrif, « Isomerisation Catalysée Par le Gel de Silice et L'argile Activée de N-Acyl-2,2-Diméthylaziridines: Approche Mécanistique », *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, vol. 185, no 4, 23 2010, p. 883–889 (ISSN 1042-6507 et 1563-5325, DOI 10.1080/10426500903023079, lire en ligne [archive], consulté le 12 mars 2022) .
- [52] S . saoudi , O.hamouma «Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée» Université A. MIRA - Bejaïa -2013.
- [53] Souad Dhimni «Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a Moroccan clay] Article *in* *Journal of Materials and Environmental Science* · March 2016 .

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

في هذه الدراسة ، شرعنا في إزالة الصبغة من الميثيلين الأزرق في المحلول عن طريق الامتزاز على الطين في منطقة تيسمسيلت . تم استخدام هذا الطين في حالته الخام. تمت دراسة العديد من المتغيرات ، مثل تأثير جرعة الطين الخام ، ووقت التحريك والمحتوى الأولي لأزرق الميثيلين ودرجة الحرارة. أظهرت نتائجنا أنه يتم الوصول إلى التوازن خلال وقت التلامس البالغ 20 دقيقة ، وأن قوة الاحتفاظ بالميثيلين الأزرق على الطين الخام لتيسمسيلت تتناقص مع زيادة الرقم الهيدروجيني ، وتؤدي الزيادة في تركيز BM إلى زيادة الامتصاص. تم استخدام متساوي الحرارة (Langmuir) و Freundlich و Temkin لوصف امتزاز BM ، ونموذج Langmuir له معامل ارتباط أفضل.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز - الطين ، الصبغة ، الميثيلين الأزرق.

Abstract :

In this study, we proceeded to the elimination of dye from methylene blue in solution by adsorption on clay in the Touggourt region. This clay was used in its raw state. Several parameters were studied, such as the effect of the dose of raw bentonite, the stirring time, pH, the initial content of methylene blue and the temperature.

Our results showed that the equilibrium is reached during a contact time of 20 min, that the retention power of methylene blue on the raw bentonite decreases with the increase in pH, the increase in the concentration of BM leads to an increased adsorption.

The isotherms (Langmuir, Freundlich and Temkin) have been used to describe the adsorption of BM, the Langmuir model has a better correlation coefficient. The kinetic models: pseudo first order, pseudo second order were used to analyze the data obtained for the adsorption of BM, the results indicated that the pseudo second order is the best correlation.

Key words: adsorption-clay, dye, methylene blue.