

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude
*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en chimie*
Spécialité: chimie pharmaceutique et substances naturelles.

Thème :

Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium.

Présenté par :

M^r SELMANI.O

Devant le jury composé de :

M^r MOUMENE. R.....Président

M^{me} BOUKHATEM. H.....Promotrice

M^{me} CHERIFI. S.....Examinatrice

Année universitaire : 2017 / 2018

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement M^{ME} BOUKHATEM.H, mon encadreur et directeur de mémoire. Pour avoir dirigé mon travail avec un grand intérêt, pour toujours été disponible pour discuter des problèmes rencontrés et des orientations à suivre, et pour tous les moyens qu'elle a mis à mon disposition pour la réalisation de ce travail, je la remercie vivement pour l'aide scientifique précieuse et tous les conseils qu'elle a fournis pendant toute la durée de ce mémoire.

Je remercie également les membres de jury ; président et examinatrice qui ont accepté bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

A tous les techniciens, mes amis et les administrateurs du département de sciences de la matière.

ملخص:

في هذا العمل ، درسنا امتزاز الملون الكاتيوني رودامين 6ج على ممزين اثنين : مونت موريلونيت الصوديوم و المونت موريلونيت المعدلة بالنحاس والكاديوم. تمت دراسة تأثير العوامل المختلفة وهي: زمن التلامس ، درجة الحموضة في الوسط ، كمية المادة الممزة والتركيز الأولي للممتز على امتزاز R6G .

اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المونت موريلونيت المعدلة بالنحاس والكاديوم أعطت قدرات امتزاز عالية بالنسبة لمونت موريلونيت الصوديوم بمعدلات امتزاز 99%.

الكلمات الدالة: الامتزاز , رودامين 6ج ، الصلصال المعدل.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant cationique « Rhodamine 6G » sur deux adsorbants : la montmorillonite de sodium et la montmorillonite modifiée par le cuivre et le cadmium. L'influence des différents paramètres à savoir: le temps de contact, le pH du milieu, la quantité d'adsorbant et la concentration initial d'adsorbant sur l'adsorption de R6G ont été étudiés.

Les résultats obtenus ont montré que la montmorillonite modifiée par le cuivre et le cadmium a donné des capacités d'adsorption plus élevées que la montmorillonite de sodium avec des taux d'adsorption de 99%.

Mots clé: Adsorption, Rhodamine 6G, Argile modifiée.

Abstract :

In this work, we studied the adsorption of the cationic dye «Rhodamine 6G » on two adsorbents : sodium montmorillonite and montmorillonite modified by copper and cadmium. The influence of the various parameters namely: the contact time, the pH of the medium, the amount of adsorbent, the initial concentration of adsorbate on the adsorption of R6G were studied.

The obtained results showed that montmorillonite modified with copper and cadmium have given adsorption capacities higher than sodium montmorillonite with adsorption rates of 99%.

Key words: adsorption, Rhodamine 6G, modified clay.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	5
Tableau 1.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité.....	9
Tableau 2.1 : Classification des minéraux argileux.....	16
Tableau 2.2 : CEC des différentes argiles (meq/100g d'argile).....	20
Tableau 3.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	25
Tableau 4.1 : Propriétés physico-chimiques du Rhodamine 6G.....	37
Tableau 5.1 . Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'adsorption du R6G.....	43
Tableau 5.2 : Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de R6G sur montm-Na et montm-CuS/CdS.....	46

Liste des symboles et abréviations

A	Absorbance
A_0	Absorbance à l'instant $t = 0$
C	Concentration du R6G à l'instant t
C_0	Concentration initiale du R6G
C_e	Concentration du R6G à l'équilibre
°C	Degré Celsius
CEC	Capacité d'échange cationique
g	Gramme
K	Constantes de Langmuir
K et $1/n$	Constantes de Freundlich
l	Epaisseur de la cellule
L	Litre
m	Masse de l'adsorbant
mg	Milligramme
min	Minute
montm	Montmorillonite
montm-Na	Montmorillonite sodique
pH	Potentiel d'hydrogène
Q_e	Quantité adsorbée par gramme du solide
R (%)	Rendement
R6G	Rhodamine 6G
UV-Vis	Ultraviolet- Visible.
V	Volume de la solution
λ_{\max}	Longueur d'onde maximale
ε	Coefficient d'extinction molaire

Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Colorants	
1.1. Introduction.....	3
1.2. Industrie textile	3
1.3. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile	4
1.4. Colorants.....	4
1.5. Classification des colorants	5
1.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé.....	7
1.7 Procédés de traitement des eaux usées.....	8
1.7.1 Traitement primaire.....	8
1.7.2 Traitement secondaire.....	10
Chapitre 2 : Argiles	
2.1. Introduction.....	13
2.2. Argiles	13
2.3. Montmorillonite.....	20
2.4. Argiles intercalées	22
Chapitre 3 : Adsorption	
3.1. Généralités sur l'adsorption	24
3.2. Types de l'adsorption	24
3.3. Description du mécanisme d'adsorption	25
3.4. Isothermes d'adsorption	26
3.5. Cinétique d'adsorption	30
3.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	31
3.7. Techniques d'application d'adsorption.....	32
Chapitre 4 : Matériels et méthodes expérimentales	
4.1. Produits et matériels	34
4.2. Préparation de l'adsorbant mont-CuS/CdS.....	34
4.3. Méthode d'analyse des solutions.....	35
4.4. Mise en œuvre des tests d'adsorption.....	36
Chapitre 5 : Résultats et discussion	

Table des matières

5.1. Introduction.....	40
5.2. Courbe d'étalonnage	40
5.3. Cinétique d'adsorption	41
5.3.1. Détermination du temps de contact.....	41
5.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	42
5.4. Effet du pH	44
5.5. Isothermes d'adsorption	45
5.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	45
Conclusion Générale.....	47

Références Bibliographiques

Annexes

Introduction Générale

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industrie et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3]. donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption[4].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [5].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

A l'heure actuelle, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus utilisés et de nombreux travaux font ressortir son efficacité, mais son utilisation reste limitée à cause des difficultés de sa régénération et de son coût élevé. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a été porté sur un matériau qui se trouve en abondance, c'est l'argile.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie.

Le travail exposé est partagé en cinq chapitres :

Le premier chapitre de cette étude présente une étude bibliographique sur les colorants et les différents types des colorants appartenant au domaine du textile. Ainsi que les problèmes de pollution que peuvent engendrer ces substances.

Le deuxième chapitre de ce travail, est consacré à la présentation des notions essentielles sur les minéraux argileux et les principales familles d'argiles et les argiles intercalées.

Le troisième chapitre représente l'adsorption, et les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détaillées, ainsi que les modèles employés pour décrire l'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Dans le quatrième chapitre, les caractéristiques des appareillages, produits utilisés et les protocoles expérimentaux seront présentés ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le temps de contact, le pH et les isothermes d'adsorption seront étudiés.

Le cinquième chapitre, c'est l'étude expérimentale de l'adsorption du colorant Rhodamine 6G. Nous avons étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats trouvés et à la possibilité pour que ce type de matériaux soient de bons support pour l'adsorption.

1.1. Introduction :

L'industrie textile rassemble de très nombreux métiers tout au long d'une chaîne de transformation partant de matières fibreuses jusqu'à des produits intermédiaires ou entièrement manufacturés [6].

Elle présente l'avantage de représenter une filière complète qui va de la matière brute au produit fini livrable au consommateur. Les fibres textiles sont des substances susceptibles d'être transformées en fil, puis en tissu, bonneterie, dentelle, corde et ficelle. Elles peuvent provenir du règne animal, végétal, minéral ou chimique [6].

1.2. Industrie textile :

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité: activité mécanique et activité d'ennoblissement [6].

1.2.1. Activité mécanique :

Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit [6]:

- a) **Filature** : on désigne sous le nom de filature, l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- b) **Tissage** : c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fibres perpendiculairement les unes aux autres pour en former des tissus.

1.2.2. Finition textile (ou ennoblissement) :

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts [6]:

- a) **Blanchiment** : c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- b) **Teinture** : elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte habituelle. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.
- c) **Impression** : a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.

d) Apprêts : on donne le nom d'apprêts aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, teinture et impression.

1.3. Utilisation de l'eau dans l'industrie textile :

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants [7]:

a) Adoucissement : ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).

b) Traitement : des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.

c) Déminéralisation : des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions).

1.4. Colorants :

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

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [1].

Tableau 1.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [8].

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

1.5. Classification des colorants :

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [9].

1.5.1. Selon la structure chimique :

a) Colorants azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo [10].

b) Anthraquinoniques :

Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ [11].

c) Indigoïdes :

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il s'applique sur la fibre (nylon, soie, laine et coton) par un procédé de cuve [11].

d) Colorants xanthène :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture [10].

e) Phtalocyanines :

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [10].

f) Colorants nitrés et nitrosés :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10].

g) Triphénylméthanes:

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique [11].

1.5.2. Classification selon le domaine d'application :

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome [11].

a) Colorants à mordant :

Qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chromatables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques [12].

b) Colorants acides ou anioniques :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laines et soie) et quelques fibres acrylique modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide, l'affinité colorants-

fibres est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [13].

c) Colorants basiques ou cationiques :

Sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière et de ce fait, ils ne peuvent pas être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple, les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides [12].

d) Colorants réactifs :

Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et du polyamide [13].

1.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé :

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain [11] :

- ❖ **Sur l'environnement:** Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être 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. 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 aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.).
- ❖ **Sur la santé:** sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent :
 - ✓ Être mutagènes.
 - ✓ Être Génotoxiques.
 - ✓ Entraîner des cancers de la thyroïde.

- ✓ Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- ✓ Contenir des substances cancérigènes.
- ✓ Avoir des actions sur le système nerveux central.
- ✓ Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- ✓ Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.7. Procédés de traitement des eaux usées :

Généralement deux étapes de traitement doivent être respectées pour épurer une eau usée [14] :

1. Traitement primaire
2. Traitement secondaire
3. Traitement de finition

I.7.1. Traitement primaire :

Les procédés du traitement primaire sont physique, ils sont réalisés souvent en deux parties : Prétraitement et décantation primaire [14].

I.7.1.1. Le prétraitement :

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers, qui sont susceptibles de gêner les traitements ultérieurs et endommager les équipements.

Il comporte [14]:

a. Le dégrillage :

Consiste à faire passer les eaux usées au travers d'une grille (il en existe plusieurs types) dont les barreaux plus ou moins espacés, retiennent les plus grossiers. L'espacement est déterminé en fonction de la nature de l'effluent. Le dégrillage est classé en trois catégories selon l'écartement entre barreaux de la grille [14]:

- Un pré dégrillage : espacement de 30 à 100 mm.
- Un dégrillage moyen : espacement de 10 à 25 mm.
- Un dégrillage fin : espacement de 3 à 10 mm.

b. Tamisage :

Le tamisage est en fait un dégrillage poussé et consiste en une filtration sur toile mettant en œuvre des mailles de différentes dimensions (0,1 à 4 mm)

Trois principales fonctions du tamisage peuvent être mentionnées [14] :

- La récupération de déchets recyclables.
- La protection de canalisations et des pompes.
- La limitation des risques de dépôts et de fermentation.

c. Dessablage :

L'élimination des sables présents dans l'effluent brut est indispensable si on veut protéger les conduites et les pompes contre la corrosion et aussi éviter le colmatage des canalisations par une sédimentation au cours du traitement, éviter de perturber les autres stades de traitement en particulier le réacteur biologique.

Il existe divers types de dessableurs. On citera [14]:

- Les dessableurs à couloir (ou canal de dessablage).
- Les dessableurs carrés
- Les dessableurs aérés.
- Les dessableurs circulaires

d. Déshuilage et dégraissage :

C'est une opération destinée à réduire les graisses et les huiles non émulsionnées par simple sédimentation physique en surface.

Il est évident que les huiles et graisses présentent de multiples inconvénients dans le traitement biologique ultérieur, tel qu'une mauvaise diffusion de l'oxygène dans le floc bactérien, le bouchage des pompes et canalisations et une acidification du milieu dans les digesteurs anaérobies avec toutes les conséquences que cela peut représenter [14].

I.7.1.2. La décantation primaire :

La décantation consiste à faire traverser l'influent à faible vitesse, à travers un bassin de façon à ce que les matières en suspension puissent sédimenter. Le profil du fond de ce bassin est conçu pour permettre le rassemblement et la reprise de la suspension obtenue et des boues déposées par raclage permanent et pompage. Le processus de décantation réside

dans l'utilisation des forces de gravité pour séparer une particule de densité supérieure à celle du liquide jusqu'à une surface ou une zone de stockage [14].

I.7.2. Traitement secondaire :

A ce niveau, le traitement permet de se débarrasser des impuretés présentes sous forme solubles ou lorsque leur taille ne permet pas d'être piégées dans le traitement primaire [14].

On distingue deux types de traitement [14] :

- Le traitement physico-chimique.
- Le traitement biologique.

I.7.2.1. Traitement physico-chimique :

Le traitement physico-chimique est le procédé le mieux adapté aux variations saisonnières de la charge polluante ou à l'existence des matières toxiques.

Le traitement physico-chimique passe par trois opérations principales [14]:

a. Coagulation :

La coagulation se fait dans un ouvrage équipé d'un agitateur central à vitesse rapide permettant un mélange énergétique des effluents. Au préalable à cette phase de coagulation une pré neutralisation des effluents est effectuée dans le bassin d'homogénéation par injection d'acide sulfurique. La neutralisation de la charge superficielle négative du colloïde est réalisée par l'ajout de cations dans le cas de coagulation minéraux. Le choix de la coagulation doit tenir compte de l'innocuité du produit choisi et son coût. Ainsi, les sels de fer ou aluminium trivalents ont été, et continuent d'être, largement utilisés dans tous les traitements de coagulation d'eau [15].

b. Flocculation :

La flocculation se fait un deuxième ouvrage équipé d'un agitateur central à vitesse lente qui assure un brassage homogène d'effluent. Cette flocculation est obtenue par l'adjonction d'un polymère anionique dans le flocculateur, qui provoque le grossissement du micro floc formé par coagulation [15].

Le tableau suivant donne les différents agents de coagulation et de floculation.

Tableau I.3. Gents de coagulation et de floculation [15].

Coagulants	Floculants
Sulfate d'alumine	Polyélectrolyte cationique
Chlorure d'aluminium	Polyélectrolyte anionique
Aluminate de sodium	Bentonite
Sulfate ferreux	Silice activée
Chlorure ferreux	
Chaux	

c. Précipitation :

La précipitation chimique regroupe un certain nombre de procédés qui sont tous basés sur l'application de la loi de Berthollet : on ajoute à l'eau un réactif soluble qui par permutation ou combinaison avec les ions indésirables préexistants forme un composé insoluble (déterminée par le produit de solubilité, cette dernière grandeur pouvant subir des variations importantes en fonction de la température, la nature des autres ions dissous etc.) [16].

Les traitements de précipitation s'appliqueront en particulier aux rejets industriels contenant les polluants suivants [16] :

- Les composées précipitables par calcium : sulfite, sulfates, phosphate, fluorure).
- Les composées précipitables sous formes de sels insolubles de fer ou complexeables : sulfure, phosphate, cyanure, sulfocyanure.

I.7.2.2. Traitement biologique :

Après le traitement secondaire, l'effluent est introduit dans des bassins équipés de dispositifs d'aération (turbine, insufflation d'air etc...) ou des micro-organismes, naturellement présents dans l'effluent, dégradent les matières organiques dissoutes, l'air insufflé leur fournit l'oxygène nécessaire pour respirer et ils se développent en se nourrissant de la pollution organique. Ces micro-organismes exercent également un effet physique de rétention de la pollution par leur propension à se rassembler en films ou flocons [17].

Les techniques de traitement biologique les plus couramment employées sont :

- Les lits bactériens.
- Les boues activées.
- Les biofiltres.
- Disque biologique.

I.7.3 Traitement de finition :

Le charbon actif reste de loin l'adsorbant le plus utilisé dans ce domaine du traitement des eaux après prétraitement, traitement physico-chimique et biologique.

Malheureusement ce matériau présente quelques inconvénients tels que sa difficulté de régénération. Pour cela de nombreux chercheurs tendent actuellement de chercher de nouveaux matériaux adsorbants moins coûteux et efficaces. Tels que les complexes mixtes [18].

2.1. Introduction :

Les argiles sont des minéraux naturels qui couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre. Ils 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 fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [19].

2.2. Argiles :

2.2.1. Définition :

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur $2 \mu\text{m}$ [20].

La confusion vient parfois du fait que cette fraction granulométrique peut renfermer, aussi bien, des minéraux argileux nés de l'altération et de la néoformation, que de minuscules fragments de minéraux primaires tels que le quartz, le mica et le feldspath. 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 [21].

Le mot «argile» est cependant plus récent. Il vient de grec «Argilos» dérivés d'«argos» qui veut dire blanc. La définition de Laparent (1937) est toujours valable «il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose» [22].

Selon Gaombalet, le terme «argile» a un double sens : il désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes et les sols. Les roches contiennent une assez grande quantité de particules argileuses [23].

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères[21]:

- ❖ Division : les minéraux doivent présenter une faible granulométrie ($< 2 \mu\text{m}$).
- ❖ Faciès : les particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité. Cette forme favorise également le piégeage des liquides, en particulier de l'eau.
- ❖ Dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.

- ❖ Constitution chimique : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées. Ils sont souvent désignés par le terme de phyllosilicates.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie [24].

2.2.2. Classification :

Les différentes espèces argileuses se distinguent, non seulement, par le nombre d'association de ces couches, mais aussi, par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales.

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [25] :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1.
- Charge globale du feuillet.
- Nature des cations interfoliaires.
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 3 groupes :

- ❖ **Minéraux à 7 Å (famille de kaolinite) :**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å [26].

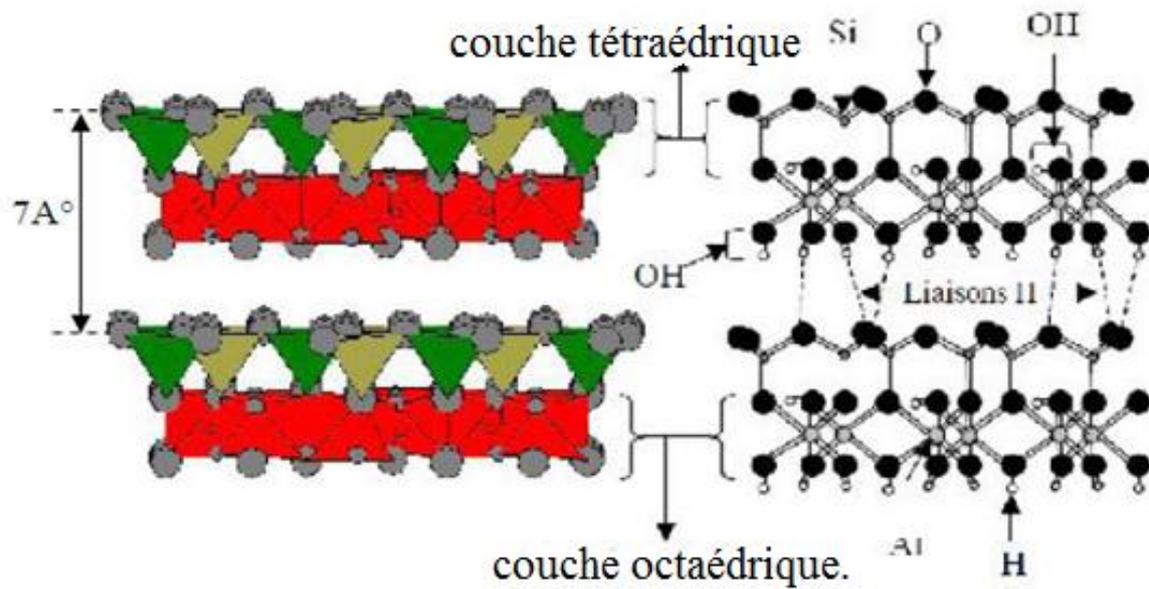


Figure 2.1. Représentation cristallographique des minéraux argileux T-O [27].

❖ Minéraux à 10 Å (famille de la smectite et l'illite) :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å [26].

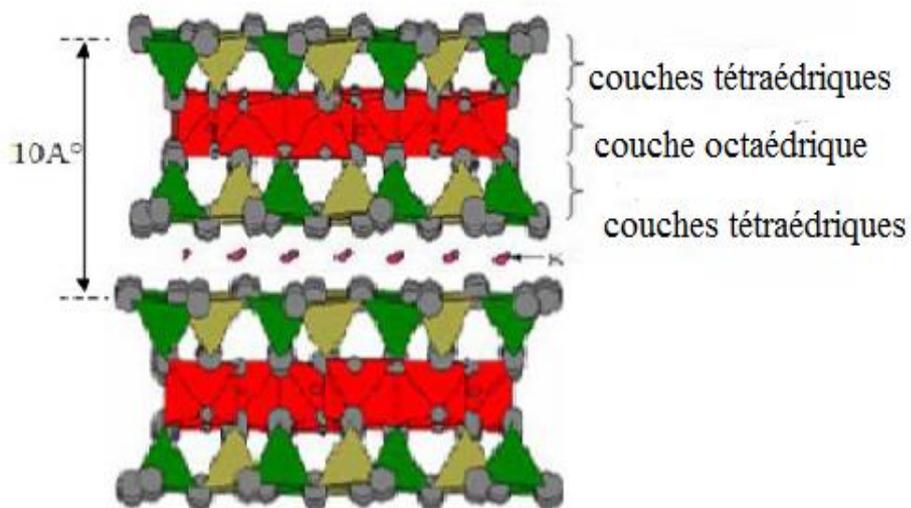


Figure 2.2. Représentation de la structure du feuillet d'argile T-O-T [27].

❖ **Minéraux à 14 Å (famille du chlorite) :**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å [20].

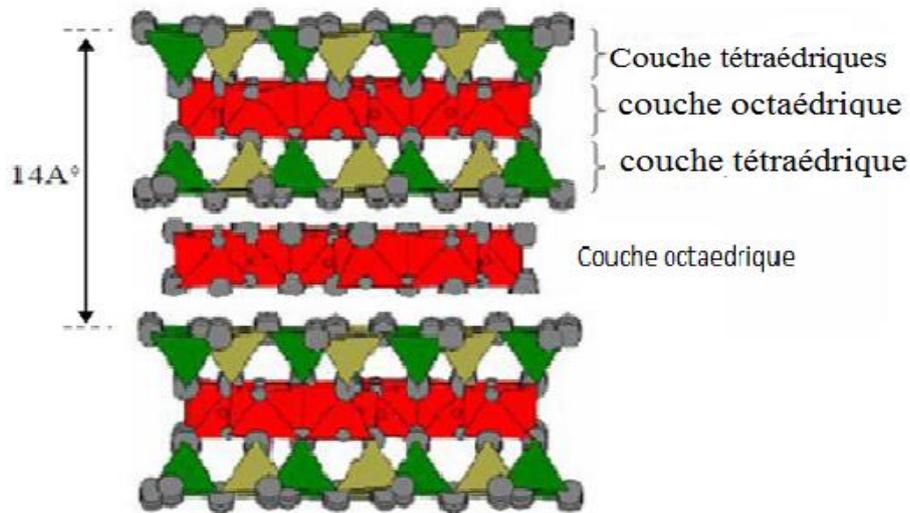


Figure 2.3. Représentation de la structure du feuillet T.O.T.O [27].

Le tableau suivant représente la classification des minéraux argileux :

Tableau 2.1. Classification des minéraux argileux [28].

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Unité Structurale T=couche tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O

2.2.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire :

La structure cristalline des minéraux d'argile est agencée en différents niveaux d'organisation [28] :

- Les plans constitués par l'assemblage planaire d'ions O^{2-} et/ou OH^- .
- Les couches qui correspondent à l'empilement de plans anioniques ;
- Les feuillets formés par la superposition articulée de couches ;
- L'espace interfoliaire qui représente l'espace entre deux feuillets. Cet espace pouvant être vide ou contenir des cations secs ou hydratés, ou encore des molécules organiques et des groupes hydroxylés ;
- L'unité structurale qui correspond à l'assemblage d'un feuillet et d'un espace interfoliaire ;
- Le cristal qui est l'unité formée par un nombre variable de feuillets empilés [28].

Les minéraux argileux sont, donc, formés par un empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué par un ensemble de couches qui résultent de la superposition d'une série de plans anioniques élémentaires (figure 2.1). Ces derniers sont composés soit par un assemblage de type compact des ions (O^{2-} et/ou OH^-), soit par un assemblage de type hexagonal d'ions O^{2-} . Suivant le type de plans superposés les couches sont octaédriques ou tétraédriques [29].

➤ **Couche octaédrique :**

Elle est formée par la superposition de deux plans compacts qui constituent une succession d'octaèdres (figure 2.2). Chaque octaèdre défini par six anions, O^{2-} et OH^- , présente une cavité centrale où se logent les cations : Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par un ion métallique trivalent la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique [30].

➤ **Couche tétraédrique :**

Elle est formée par l'empilement d'un plan anionique compact et un plan anionique hexagonal qui constituent une succession de tétraèdres. Chaque tétraèdre est formé par quatre anions O^{2-} qui entourent un cation Si^{4+} logé dans la cavité centrale [30].

En fonction du type et du nombre de couches associées, on distingue trois types de feuillets :

- ❖ **Feuillet 1/1:** Constitué d'une couche octaédrique liée à une couche tétraédrique

- ❖ **Feuillet 2/1:** Constitué d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques
- ❖ **Feuillet 2/1/1:** Constitué d'une couche octaédrique d'hydroxydes qui s'ajoute au trois couches du type précédent (feuillet 2/1) [30].

Dans chacun des feuillets décrits précédemment, les cations peuvent être remplacés par d'autres de taille voisine mais pas nécessairement de la même valence. On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent alors un excès de charge négative à la surface des feuillets et sont déterminantes pour les propriétés physico-chimiques des matériaux argileux. Pour assurer l'électroneutralité, ce déficit de charge est compensé par la présence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents. Ils peuvent être soit « secs » soit hydratés, dont les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ [31].

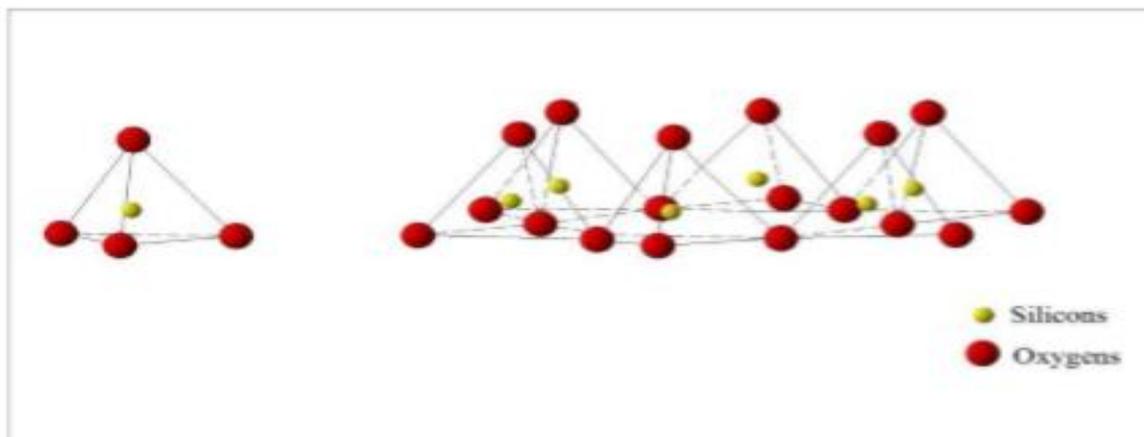


Figure 2.4. Eléments structuraux : les tétraèdres [32].

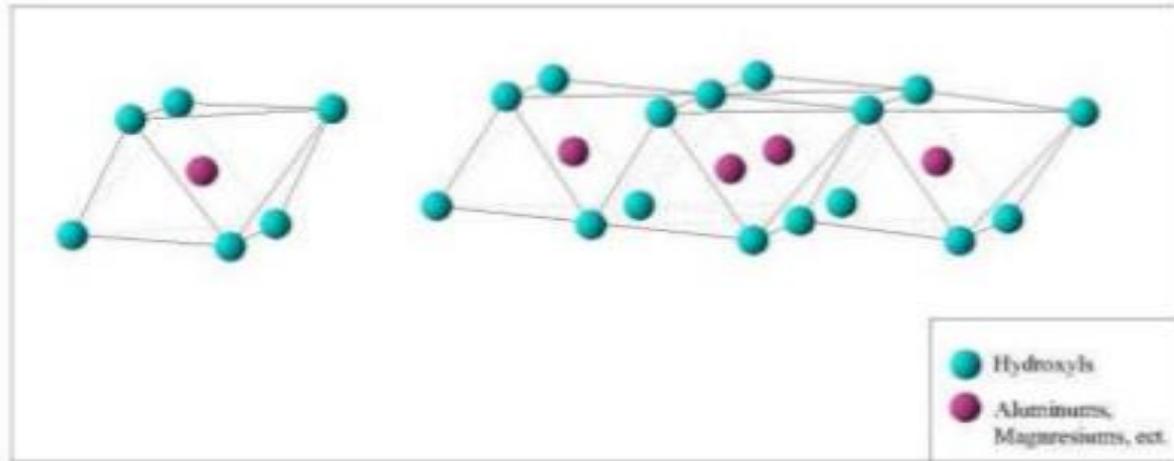


Figure 2.5. Éléments structuraux : les octaèdres [32].

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique [33].

2.2.4. Capacité d'échange cationique (CEC) :

Dans une smectite, les éventuelles substitutions isomorphes se situent dans la couche octaédrique médiane, positionnant alors les charges négatives dans ces mêmes cavités. Aussi l'effet de déficit de charge est écrané par une couche tétraédrique, ceci a pour conséquence des cations beaucoup moins liés aux feuillets, plus facilement hydratables, et d'affaiblir les interactions interfoliaires [34].

Les cations gagnent aussi en liberté en devenant facilement échangeables. On définit alors une Capacité d'Echange Cationique (CEC) qui correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g d'argile. Elle s'exprime en milliéquivalent pour 100 gramme d'argile (m-eq /100 g) et est donnée pour un pH neutre [34].

- ❖ 1 m-eq/100 g correspond à 96,5 Coulombs (C), soit 10^{-3} Faraday.
- ❖ 1 Faraday vaut 96485 C et représente la charge associée à une mole d'électrons en valeur absolue avec une charge élémentaire $|e|$ valant $1,602 \cdot 10^{-19}$ C.
- ❖ 1 m-eq/100 g correspond également à 1 mmole de charge élémentaire / 100 g d'argile.

La mesure de la CEC se fait généralement en introduisant l'argile dans une solution contenant un excès de cation, puis une analyse élémentaire permet de quantifier le nombre de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait en général avec les ions Ba^{2+} ou NH_4^+ [34].

Une microanalyse élémentaire permettra de quantifier les cations présents dans l'argile et de déterminer la CEC. Il existe également une méthode utilisant la cobaltihexamine C'est une méthode colorimétrique basée sur la diminution observée par spectrophotométrie UV-Visible de la concentration d'une solution de cobaltihexamine dans laquelle on a dispersé de l'argile [35].

Le tableau 2.2 présente la CEC de quelques argiles.

Tableau 2.2. CEC des différentes argiles (meq/100g d'argile) [36].

Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Vermiculite	130-210

2.3. Montmorillonite :

2.3.1. Généralités sur la Bentonite :

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite [8].

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite [5,37].

2.3.2. Utilisation :

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventail utilisations et applications [38].

- La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- Les catalyseurs Chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. De plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant.

2.3.3. Structure de la montmorillonite :

D'après Hofmann et Marshall. la structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. Dans le cas de la montmorillonite, cette formule devient $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+} (2-x)\text{Mg}^{2+}\text{X}(\text{OH})_2]$ du fait des substitutions isomorphes qui ont lieu dans la couche d'oxyde d'aluminium.

Ces substitutions entraînent un déficit de charge au sein du feuillet qui est généralement contrebalancée par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}). L'existence de ces cations échangeables facilite l'insertion des fluides polaires telle que l'eau entre les feuillets élémentaires de l'argile.

Par ailleurs, le nombre de couches de molécules d'eau dépend de la nature de cation échangeable en relation avec sa charge et son rayon ionique [39].

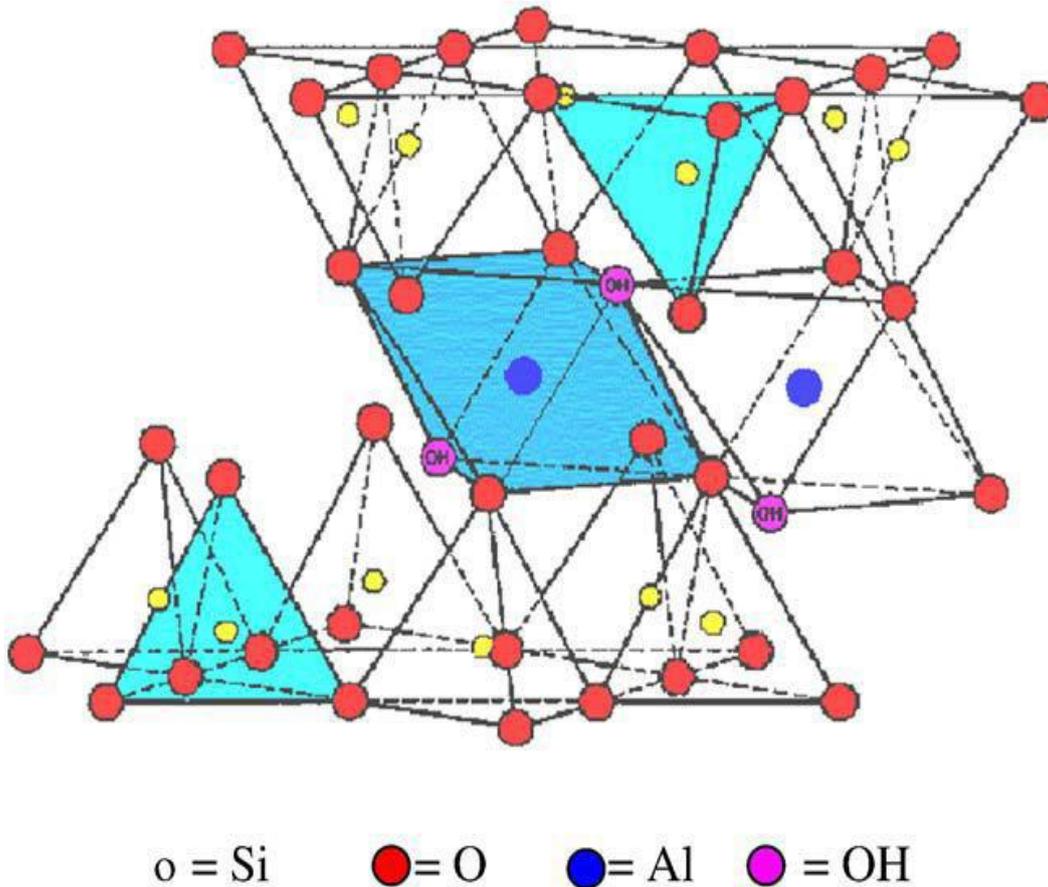


Figure 2.6. Structure de la montmorillonite [40].

2.3.4. Gisements de bentonite en Algérie :

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bougrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [41].

2.4. Argiles intercalées :

L'histoire de ces produits montre que leur développement a été lent, et que leur évolution a été le fruit de nombreux travaux de recherche. Les produits intercalés sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfoliaire de minéraux argileux expansibles (en particulier montmorillonite sodique). En 1955, Barrer et McLeod, les premiers pionniers qui ont utilisé des cations tétralkylammonium pour l'intercalation de la montmorillonite, les produits obtenus présentaient de bons adsorbants,

et des propriétés catalytiques pour de nombreuses conversions, cependant, ils étaient de faible stabilité thermique. Toutefois, les cations organiques sont le plus souvent des alkylammonium. Les cations métalliques sont des polyhydroxymétalliques obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré. L'intercalation est réalisée par traitement d'une suspension aqueuse de l'argile avec une solution de l'espèce intercalant [42].

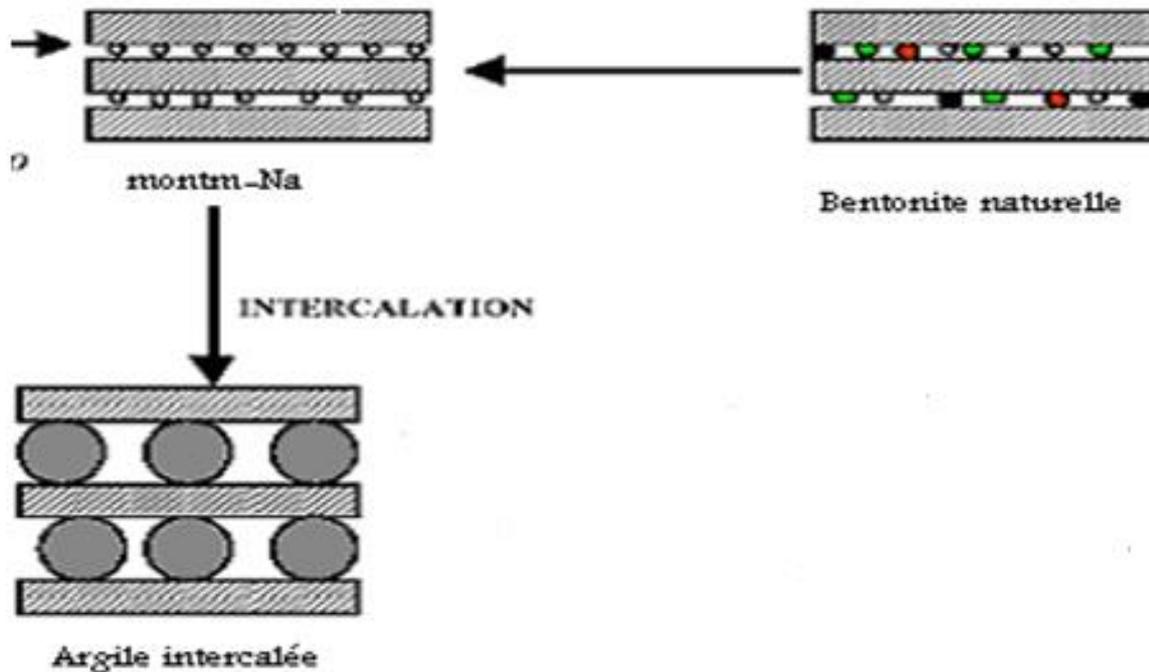


Figure 2.7. Schéma représentant l'intercalation d'une argile [42].

Le phénomène est typiquement initié par un processus d'échange cationique, où le cation échangeable (généralement Na^+) du minéral argileux est remplacé par l'espèce intercalant. Celui-ci présente des propriétés nettement meilleures que l'argile de base: grande ouverture de pore, grande surface spécifique, et une meilleure propriété d'adsorption [42].

Enfin, Le but principale recherché de notre étude est l'emploi de ces argiles comme des matériaux adsorbants dans la techniques d'adsorption pour les traitements des eaux polluées par le colorant Rhodamine 6G.

3.1. Généralités sur l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [43] ;

3.2. Types de l'adsorption :

3.2.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives étant basés sur la physisorption.

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10

K cal / mol. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température.

Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire [43].

3.2.2. Adsorption chimique :

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type

d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [43, 44]

Tableau 3.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [45].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energies de liaison	0 et 40 KJ/mol	> 40 KJ/mol
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

3.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure (3.1) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

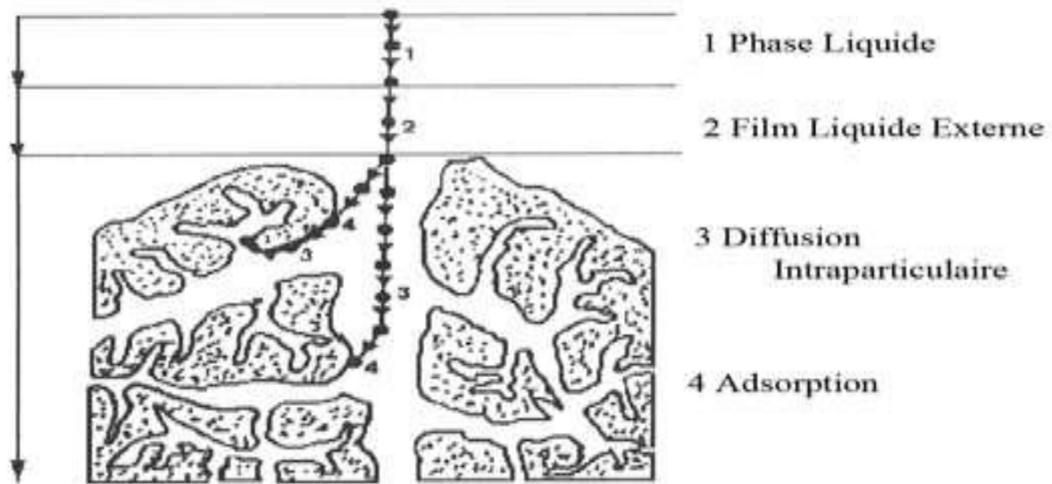


Figure 3.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [46].

3.4. Isothermes d'adsorption :

Si on représente respectivement les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre; on obtient ainsi, ce que l'on appelle « l'isotherme d'adsorption » qui est une caractéristique pour chaque couple d'adsorbat/adsorbant à une température donnée [47].

3.4.1. Classification des isothermes :

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (classification de Giles) : S, L, H et C. Les sous-groupes de chaque type concernent le comportement aux concentrations élevées [48, 49].

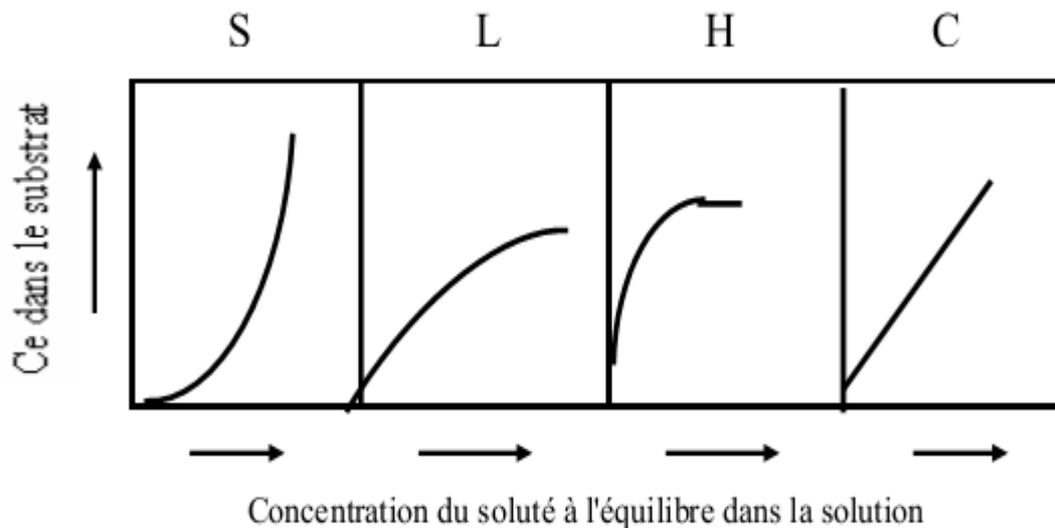


Figure 3.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [49].

a) **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [46].

b) **Classe L** : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [46].

c) **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [46].

d) **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres

reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenus quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [46].

3.4.2. Modélisation de l'adsorption:

La modélisation de l'adsorption (systèmes monocomposés simples et/ou multicomposés) consiste généralement à représenter par des lois mathématiques plus ou moins complexes, l'équilibre existant entre la phase fluide et le matériau adsorbant solide. Elle permet aussi de quantifier le transfert de l'adsorbat de la phase fluide jusqu'à les sites actifs de l'adsorbant tout en tenant compte de l'hydrodynamique du réacteur concerné [50, 51].

3.4.2.1. Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de LANGMUIR qui repose sur un certain nombre d'hypothèses 4 :

- L'adsorption se produit seulement sur sites spécifiques.
- L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire.
- Les sites sont énergiquement homogènes.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de LANGMUIR rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant [52].

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [53]:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq.3.1})$$

Q_m : la quantité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : la constante de l'équilibre d'adsorption (l/mg).

C_e : concentration à l'équilibre du soluté (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

3.4.2.2. Isotherme de Freundlich:

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme [50]:

$$Q = K C_e^{1/n} \quad (\text{Eq.3.2})$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. Ou $0,3 < n < 0,5$

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq.3.3})$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite [50].

3.4.2.3. Modèle de Temkin :

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [54] :

$$Q_e = B \ln(K_T) + B \ln C_e \quad (\text{Eq.3.4})$$

Avec : $B = RT / \Delta E$

Ou :

R: Constante de parfait (8.314 K J/ mol).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

T : Température absolue.

ΔE : Variation d'énergie d'adsorption en (J.mol⁻¹).

K_T : constant de Temkin.

3.5. Cinétique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [55] :

3.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, les modèles cinétiques pseudo- premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont appliqués pour évaluer les données expérimentales d'adsorption:

3.5.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre:

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un 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 [56].

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren [56].

La loi de vitesse s'écrit

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Eq.3.5})$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (mn⁻¹),

Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg.g⁻¹),

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹).

L'intégration de l'équation donne :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq.3.6})$$

3.5.1.2. Modèle du pseudo-deuxième 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. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques 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 d'énergie faible [57].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq.3.7})$$

L'intégration de la solution donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq.3.8})$$

Avec:

k_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t .

3.6. Facteurs influençant l'adsorption:

L'adsorption des liquides par les solides est parfait difficile à interpréter à cause de nombreux facteurs qui l'influencent, les connaissances que l'on peut fois dégager des quelques données mettent en évidence l'influence de ces facteurs sur l'évolution de l'adsorption [58].

➤ Température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [55].

➤ pH :

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [59].

➤ Concentration de l'adsorbat:

Pour les faibles concentrations de produits dissous le taux d'adsorption suit généralement la loi de Freundlich, avec l'accroissement de la concentration, on observe parfois que l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative mais il est difficile de prévoir de façon quantitative la variation de la vitesse d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute [60].

➤ **Nature de l'adsorbat :**

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires [61].

➤ **Nature de l'adsorbant :**

Les adsorbants agissent d'abord par leur surface externe, la diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lent dans les pores de type différents. Les adsorbants utilisés se présentant sous forme poreuse, granulée ou en poudre [62].

➤ **Polarité :**

Un soluté polaire a plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (Hydrocarbures, dérivés colorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles [54].

➤ **Taille de la molécule :**

La taille de la molécule (ou la masse molaire) a également un effet plus important sur le taux d'adsorption puisque son encombrement peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les pores les plus petits [48].

3.7. Techniques d'application d'adsorption :

3.7.1. Adsorption en mode statique :

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis en contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimiques sur ce phénomène d'adsorption [55].

L'adsorption statique consiste à mettre en contact dans un espace clos, un mélange liquide avec un adsorbant. La diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange peut être suffisamment importante pour être mesurée. La quantité adsorbée en masse à l'équilibre, s'écrit [63] :

$$Q_a = \frac{V}{m_a} (C_0 - C_e) \quad (\text{Eq.3.9})$$

Avec :

Q_a : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g ou mole/g)

V : volume de la solution (ml ou l)

m_a : la masse de l'adsorbant (g ou mg)

C_0 : la concentration initiale du composé dans le mélange (mg/l)

C_e : la concentration à l'équilibre du composé dans le mélange (mg/l).

3.7.2. Adsorption dynamique :

C'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé par un courant d'adsorbat. Dans l'adsorption dynamique, on force le gaz ou le liquide à traverser le lit d'adsorption. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise, on procède alors à la régénération de l'adsorbant [64].

4.1. Produits et matériels :

4.1.1. Produits :

- Colorant Rhodamine 6G (Biochem Chemopharma).
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (98%).
- Acide sulfurique (H₂SO₄) (98%).
- Thiourée (SC(NH₂)₂) (>97%).
- Acétate de cuivre monohydraté (C₄H₆CuO₄.H₂O) (>99%).
- Acétate de cadmium dihydraté (C₄H₆CdO₄. 2H₂O) (>98%).
- Ethylène glycol (C₂H₆O₂).

4.1.2. Matériels :

- Balance analytique (FA2204B).
- Centrifugeuse.
- pH mètre (Adwa).
- Agitateur.
- Secoueur (Heidolph unimax 1010).
- Spectrophotomètre UV Visible (Genesys 10 uv).

4.2. Préparation de l'adsorbant mont-CuS/CdS

2 mmol d'acétate de cuivre et acétate de cadmium avec un rapport molaire Cu/Cd de 0.60/0.40 et 6 mmol de thiourée ont été dissous dans 30 mL d'éthylène glycol pour former le complexe Cu-Cd-thiourée.

1 g d'argile montmorillonite a été lentement dispersée dans la solution du complexe sous agitation vigoureuse, qui a été poursuivie pendant 3 h pour permettre l'échange d'ions entre les cations du complexes et les cations sodiques échangeables dans l'argile.

Le mélange a été chauffé par un bain d'huile (huile vaseline) à 160 °C pendant 2 h. Après refroidissement à température ambiante, les échantillons ont été centrifugés et lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois. Le solide a été séché à 40 °C et calciné dans un four micro-ondes à une puissance de 400 W pendant 10 min [65].

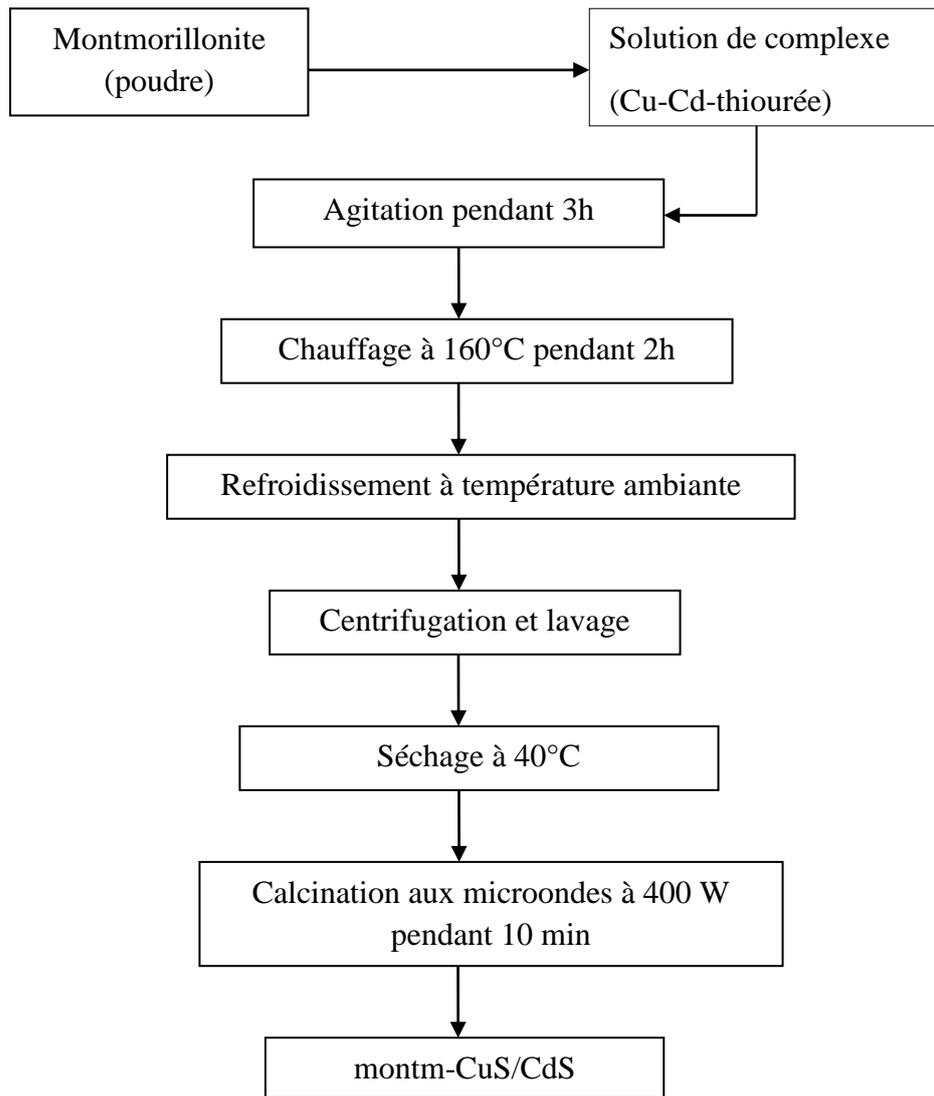


Figure 4.1. Préparation de l'adsorbant.

4.3. Méthode d'analyse des solutions :

4.3.1. Spectrophotométrie UV Visible :

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie ultra-violet visible.

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, elle est donnée par la relation ci-dessous :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{Eq.4.1})$$

Avec :

I_0 : Faisceau incident.

I : Faisceau transmis.

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration.

L : Epaisseur de la cellule.

4.3.2. Appareillage :

L'appareil utilisé est de type Spectrophotomètre UV Visible (Genesys10UV) à mono faisceau. Il comprend :

- Une source lumineuse d'intensité I_0 (au xénon non génératrice de chaleur).
- Un détecteur
- Des cuves en plastique d'épaisseur $l = 1$ cm.

La longueur d'onde maximale d'absorption de colorant rhodamine 6G est déterminée par balayage des solutions de colorant, dans le domaine 300 à 600 nm. A travers une série de solutions de différentes concentrations connues, le tracé de la courbe d'étalonnage s'effectue, et à partir de l'équation de celle-ci, les concentrations des solutions inconnues seront déterminées.

4.4. Mise en œuvre des tests d'adsorption :

4.4.1. Colorant utilisé :

La Rhodamine 6G est un colorant cationique soluble dans l'eau, et de formule $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (figure 4.1). Sa forme chlorhydrate est une poudre bronze ou rouge.

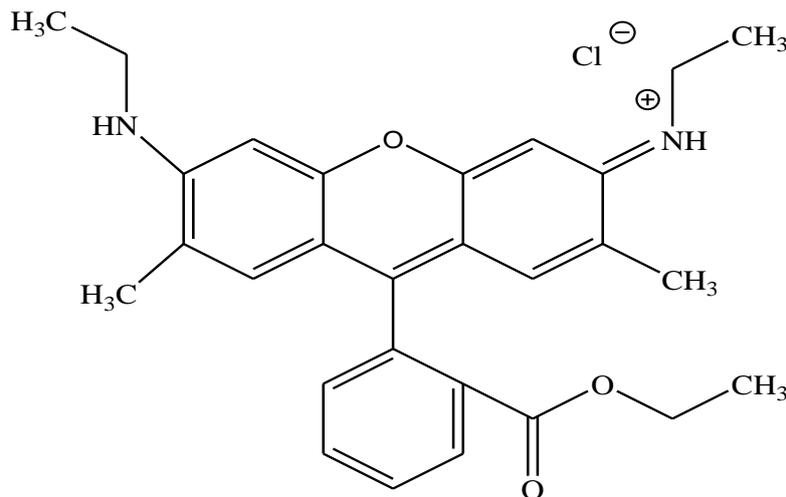


Figure 4.2. Structure de Rhodamine 6G.

Tableau 4.1: Propriétés physico-chimiques du Rhodamine 6G.

Apparence	bronze ou rouge
Solubilité dans l'eau (g/l)	20 (25°C)
Longueur d'onde maximale (nm)	530
Masse molaire	479,02 g/mol
Masse volumique	1,26 g·cm ⁻³

4.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Le balayage des solutions de Rhodamine 6G à une concentration de 100 mg/l, nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption.

Dans une série de fioles de 250 ml, nous procédons à la dilution de la solution mère de concentration initiale $C_0 = 100$ mg/l. Les solutions filles de concentration différentes sont analysées par spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde maximale égal à 530 nm.

En fonction des concentrations des solutions, nous obtenons leurs absorbances.

Les lectures de l'absorbance (ABS) des différentes solutions permettent de tracer la courbe d'étalonnage $ABS = f(C)$, celle-ci obéit à la loi de Beer Lambert.

4.4.3. Cinétique d'adsorption

Le but étant de déterminer l'équilibre adsorbat-adsorbant dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de soluté.

Nous mettons des quantités constantes de montm-Na ou montm-CuS/CdS ($m = 25$ mg) en contact avec des volumes de 20 ml de solution de Rhodamine 6G ($C_0=100$ mg/l) dans une série des flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/mn. Les temps de contacts choisis sont: 15, 30, 45, 60, 90 et 120 minutes.

Les solutions de R6G obtenus sont séparées par centrifugation à une vitesse de rotation de 1500 tr/min pendant 15 minutes, puis analysées par un spectrophotomètre UV Vis à la longueur d'onde de 530 nm.

Les rendements d'élimination de R6G sont calculés à partir de la relation suivante :

$$R (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100\% \quad (\text{Eq.4.2})$$

Où :

C_0 : représente la concentration initiale de la solution de R6G.

C_e : représente la concentration résiduelle de la solution de R6G.

4.4.4. Influence du pH du milieu :

Parmi les facteurs influençant l'adsorption en phase liquide, il y'a le pH de la solution dont la variation provoque une variation de la solubilité de Rhodamine 6G et par conséquent, une variation de la capacité d'adsorption.

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du Rhodamine 6G, des expériences ont été menées pour des valeurs de pH variant entre 2 à 11. L'ajustement de pH est fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de H_2SO_4 (0.1 M) ou par NaOH (0.1 M).

Nous mettons des quantités constantes de montm-Na et montm-CuS/CdS ($m = 25$ mg) en contact avec des volumes égaux à 20 ml de solution de Rhodamine 6G ($C_0=100$ mg/l) dans une série des flacons en verre sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Les pH choisis sont: 2, 3, 5, 6, 7, 9 et 11. Après 30 minutes, les solutions de Rhodamine 6G sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 530 nm.

4.4.5. Isothermes d'adsorption

Nous mettons les adsorbants préparés précédemment (mont-Na et montm-CuS/CdS) aux tests d'adsorption du Rhodamine 6G. Pour cela, nous introduisons dans une série des flacons en

verre une masse constante (25 mg) à laquelle nous ajoutons un volume constant de 20 ml de Rhodamine 6G de différentes concentrations initiales (10, 50, 100, 150 mg/l).

Ces flacons sont laissés sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante et à pH naturel de solution (pH=6.05). Les suspensions sont agitées durant 30 minutes puis centrifugées. La concentration résiduelle est mesurée à 530 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.

Dans tous les tests d'adsorption, les quantités adsorbées peuvent être calculées par simple méthode selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq.4.3})$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g)

V : volume de la solution de Rhodamine 6G (mL)

m : la masse de l'adsorbant (mg)

C_0 : la concentration initiale de R6G (mg/L)

C_e : la concentration à l'équilibre de R6G (mg/L).

5.1. Introduction :

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus des tests d'adsorption du colorant Rhodamine 6G sur la montmorillonite sodique et la montmorillonite modifiée par le cuivre et le cadmium en étudiant la cinétique d'adsorption, les isothermes d'adsorption et leur modélisation.

5.2. Courbe d'étalonnage :

La longueur d'onde maximale est obtenue directement par balayage entre 300 et 650 nm (figure 5.1).

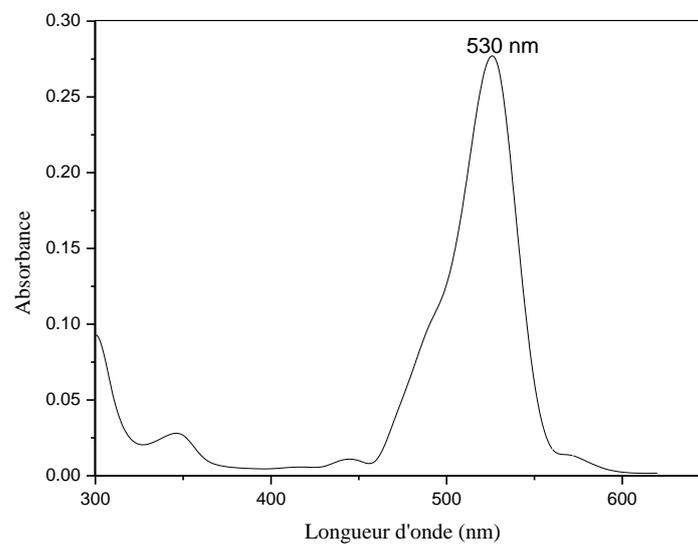


Figure 5.1. Longueur d'onde du Rhodamine 6G.

Pour obtenir les courbes d'étalonnage de la Rhodamine 6G (figure 5.2). Nous avons préparé une solution mère de concentration (100 mg/l). A partir de cette solution mère, une série de solutions de concentration connues (5, 10, 20, 30, 40 et 50 mg/L) sont préparés par dilution et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible.

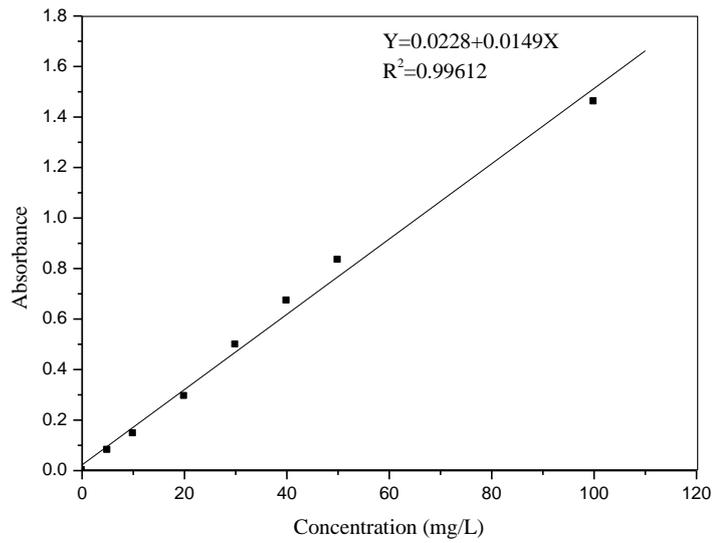


Figure 5.2. Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G.

5.3. Cinétique d'adsorption

5.3.1. Détermination du temps de contact

Les résultats des cinétiques d'adsorption de R6G sont traduits sous forme de courbe $R(\%) = f(t)$ dans la figure 5.3 suivante.

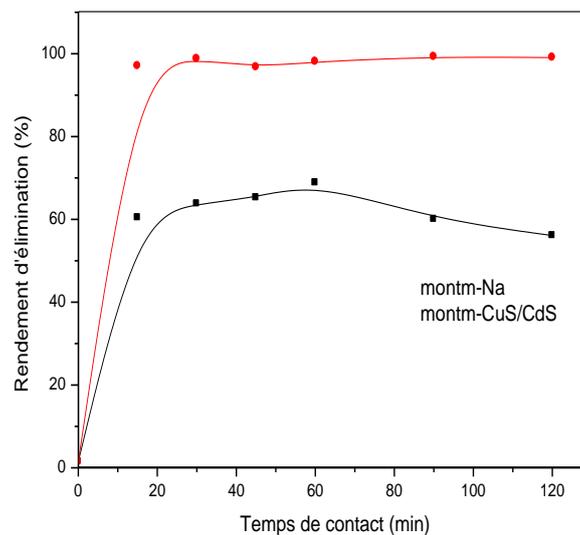


Figure 5.3. Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination.

Les différents résultats obtenus (Figure 5.3) montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 30 min de contact. L'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones:

- la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de l'ordre de 64 % pour mont-Na et 99% pour montm-CuS/CdS au bout de 30 min.
- la deuxième partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

Le taux de fixation du colorant Rhodamine 6G sur le matériau montm- CuS/CdS est plus important que celui du matériau montm-Na.

5.3.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les courbes de la cinétique d'adsorption de R6G sont présentés ci-dessous en utilisant les formes linéaires des deux modèles pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre (voir équations dans le chapitre 3).

5.3.2.1. Modèle de la cinétique de pseudo-premier ordre

L'étude de la cinétique d'adsorption de R6G du pseudo premier ordre de montm-Na et montm-CuS/CdS sont représentés sur les figures (5.4).

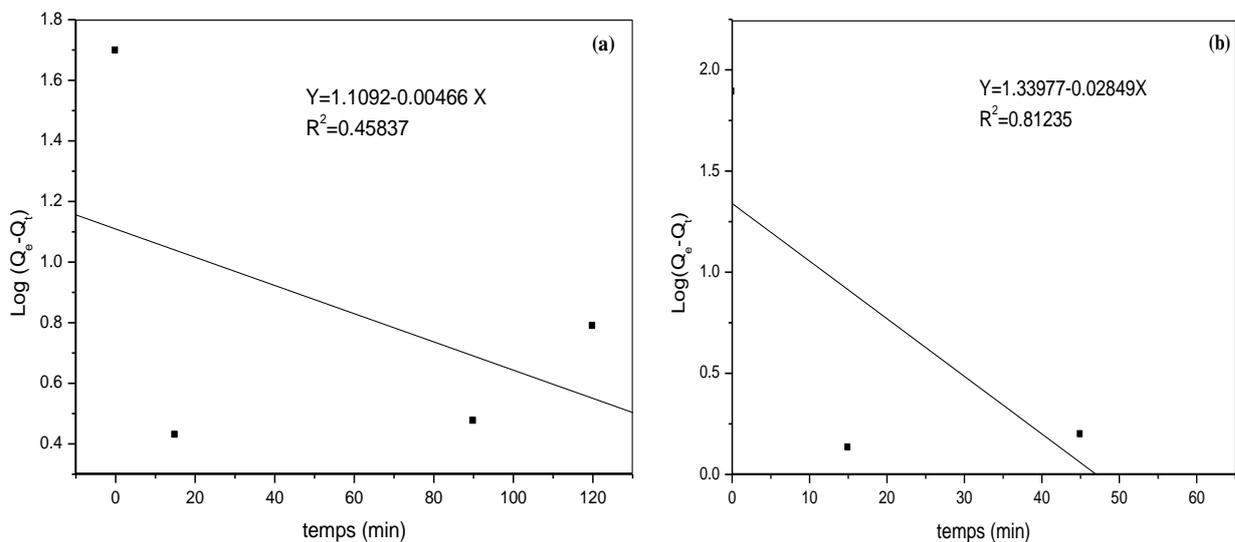


Figure 5.4. Représentation graphique de la cinétique du pseudo premier ordre de : (a) montm-Na et (b) montm-CuS/CdS.

5.3.2.2. Modèle de la cinétique de pseudo-deuxième ordre

L'étude de la cinétique d'adsorption du R6G du pseudo deuxième ordre de montm-Na et montm-CuS/CdS sont représenté sur les figures (5.5).

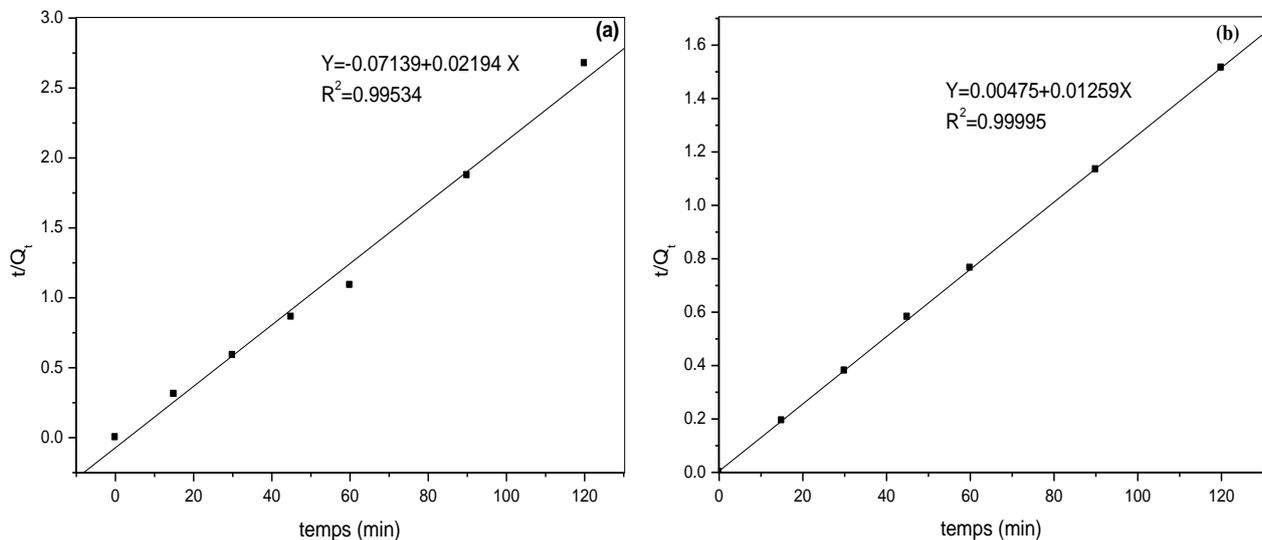


Figure 5.5. Représentation graphique de la cinétique du pseudo second ordre de : (a) montm-Na et (b) montm-CuS/CdS.

Les paramètres cinétiques d'adsorption des deux modèles sont résumés dans le tableau (5.1) suivant :

Tableau 5.1. Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'adsorption du R6G.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
	Q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	K ₂ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	R ²
montm-Na	12.85	0.0107	0.458	45.57	0.0067	0.995
montm-CuS/CdS	21.87	0.0656	0.812	79.42	0.0981	0.999

Les résultats du tableau (5.1) montrent que le modèle du pseudo deuxième ordre convient mieux aux résultats expérimentaux par rapport au modèle du pseudo première ordre pour les deux adsorbants, ceci est traduit par les grandes valeurs des coefficients de corrélation R² pour le modèle du pseudo deuxième ordre (0.995 (montm-Na) et 0.999

(montm-CuS/CdS)) que du modèle du pseudo première ordre (0.458 (montm-Na) et 0.812 (montm-CuS/CdS)).

5.4. Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. Les résultats de l'effet de pH sont représentés par la figure (5.6) suivante:

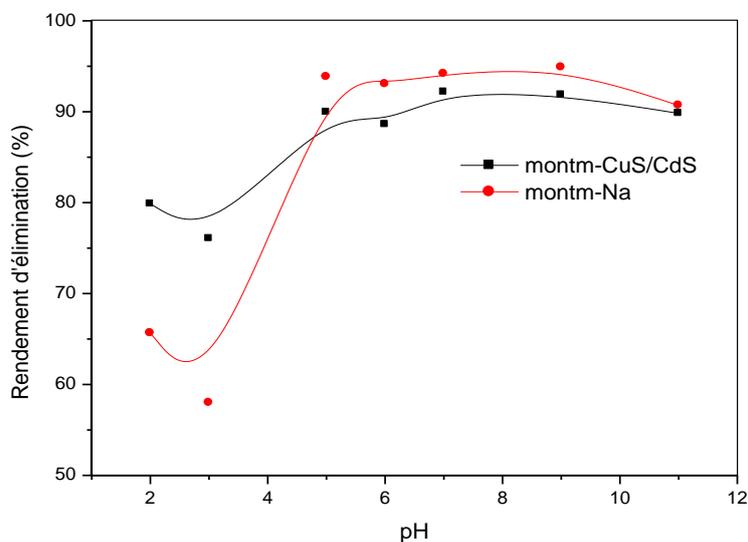


Figure 5.6. Effet de pH sur le rendement d'élimination.

La figure (5.6) montre clairement que le taux d'adsorption de la R6G est maximal à pH= 5 à 9, il diminue légèrement à pH fortement basique (pH=11) et il diminue significativement à pH acide (pH= 2 et 3) pour les deux adsorbants.

L'augmentation du rendement d'adsorption dans le domaine du pH étudiés s'explique par les attractions électrostatiques entre la surface du solide chargée négativement et les charges positives du colorant cationique (Rhodamine 6G). Alors qu'à pH acide la répulsion électrostatique entre les charges positives (H^+) adsorbées sur la surface des adsorbants et les molécules du colorant conduit à la diminution du taux d'adsorption.

5.5. Isothermes d'adsorption

La figure (5.7) représente les isothermes d'adsorption du Rhodamine 6G sur montm-Na et montm-CuS/CdS.

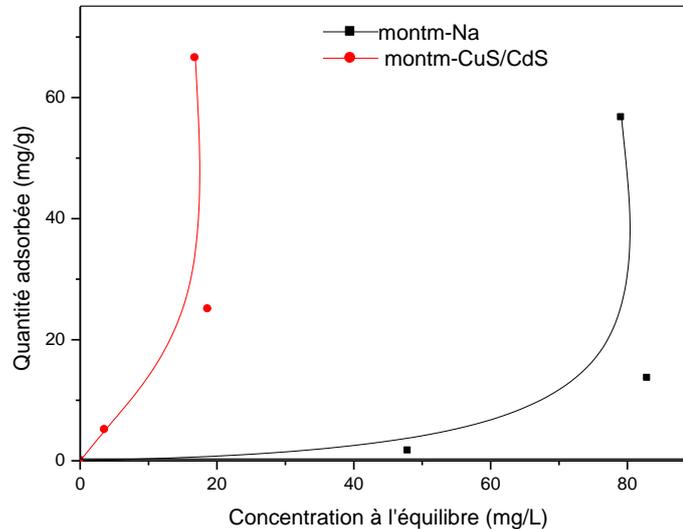


Figure.5.7. Isothermes d'adsorption du R6G sur les deux adsorbants.

La représentation graphique montre que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S en indiquant que les molécules du R6G s'accrochent aux adsorbants par l'intermédiaire d'un seul groupement et les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes par effet de synergie coopératif.

5.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin d'exploiter encore plus nos résultats expérimentaux, nous avons proposé d'effectuer une modélisation mathématique. Pour cela, nous avons utilisé les modèles de Langmuir, et Freundlich. Nous présentons dans le tableau (5.2) suivant les différents paramètres liés à ces deux modèles utilisés.

Tableau 5.2. Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de R6G sur montm-Na et montm-CuS/CdS.

	Langmuir			Freundlich		
	K_L	q_m	R^2	$1/n$	K_F	R^2
montm-Na	0.0116	1.315	0.989	5.1725	$2.77 \cdot 10^{-8}$	0.882
montm-CuS/CdS	0.020	64.020	0.988	1.27	1.019	0.903

Les valeurs du coefficient ($1/n > 1$) indiquent généralement que les molécules du R6G ne s'accrochent aux adsorbants que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées faciliteraient l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules suivantes pouvaient adsorber verticalement, ceci confirme la forme des isothermes obtenues.

Nos résultats révèlent des coefficients de corrélation de 0.989 et 0.988 pour montm-Na et montm-CuS/CdS, respectivement, ce que signifie que le modèle de Langmuir décrit bien les deux adsorbants.

Conclusion Générale

La protection du milieu naturel et l'amélioration des eaux ne cesse de croître au fur et à mesure de la préoccupation de plusieurs organismes à l'échelle mondiale. Parmi les industries qui engendrent une pollution importante, l'industrie textile dont ces rejets engendrent des problèmes toxicologiques et écologiques pour l'environnement.

Dans ce cadre, nous avons proposés de réduire le colorant de Rhodamine 6G par adsorption par des adsorbants à savoir : la montmorillonite sodique et la montmorillonite modifiée par le cuivre et le cadmium.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avons obtenus les conclusions suivantes :

- ✓ Le temps nécessaire à fin d'atteindre l'équilibre pour les deux matériaux est de 30 minutes.
- ✓ La cinétique d'adsorption est de nature rapide notamment pour une masse de 25 mg pour les deux adsorbants avec un taux d'élimination au voisinage de 99% pour montm-CuS/CdS et de 64% pour montm-Na.
- ✓ Le modèle de pseudo-second-ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption du colorant sur les deux matériaux.
- ✓ Les résultats indiquent que le pouvoir adsorbant est significativement fort dans le domaine de pH= 5 ; 6 ; 7 et 9.
- ✓ les isothermes d'adsorption sont du type S et leur modélisation montre que le modèle de Langmuir décrit bien les deux adsorbants.
- ✓ L'adsorbant montm-CuS/CdS est un adsorbant plus efficace pour l'élimination du colorant à partir d'une solution aqueuse.

Références bibliographiques

- [1] : Barka. N « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2008.
- [2] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. «Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. «Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 629–641.
- [4] A. Demirbas, «Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions » : a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [5] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri. «Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées» : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In: G. Crini, P.-M. Badot. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris, (2007).
- [6]: Madani. M « Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) », mémoire de master, Université Mohamed Khaider - Biskra, 2014.
- [7] : Dégremont. M « Technique de l'eau », 8^{ème} édition, France, 1978.
- [8]: Guesmia. G « l'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite », mémoire de master, Université Mohamed Khider- Biskra, 2015.
- [9]: Benamraoui. F « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », mémoire de magister, Université ferhat abbas setif-1, 2014.
- [10]: Hammani. S «Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [11]: Saidi. F.Z « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée », mémoire de magister, Université Abou bakr Belkaid - Tlemcen, 2014.
- [12]: Mouaziz. S « Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu telon »Mémoire de magister, Université de Abou Bekr Belkaid-tlemcen, 2012.
- [13]: Duichen. S « Elimination d'un colorant organique par adsorption sur la diatomite brute et traitée », mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf d'Oran, 2012.

Références bibliographiques

- [14]: Divert. L et Shulthof. P, « Le traitement des eaux », PUF-Paris, France, 1980.
- [15]: Roques. H, « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux », édition le griffon Québec, Canada, 1984.
- [16]: Meinck. F, Stoof. H, Kohlschutter. H, « les eaux résiduaires industrielles », 2^{ème} édition-Paris, France, 1977.
- [17]: Saghon. G, « l'industrie laitière et la pollution des eaux », revue des ENIL, 1980.
- [18]: Rezala. H, « Traitement par adsorption du bleu maxilan GRL par les bentonites Algérienne modifiées », mémoire d'ingénieur d'état, Université de Blida, Algérie, 1998.
- [19]: Labri. F, « Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles », mémoire de Magister, Université d'Oran, Algérie, 2008.
- [20]: Lenole. V, « Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », thèse de doctorat, Université de Limoge, France, 2003.
- [21]: Bouras.O, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, France, 2003.
- [22]: Zermane. F, « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique», thèse de doctorat, Université de Blida, Algérie, 2010.
- [23]: Errais. E, « Réactivité des surfaces d'argiles naturelles, étude de l'adsorption des colorants anioniques », thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France, 2011.
- [24]: Talidi. A, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», thèse de doctorat, Université de Mohamed V- Agdal, Maroc, 2006.
- [25]: Cheknane. B, « Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique», thèse de doctorat, université de Blida, Algérie, 2010.
- [26]: Charradi. K, « Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires », thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2010.
- [27]: Bentaiba. F, «Optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photo catalytique de certains colorants synthétique dans l'eau», mémoire magister, Université de Blida, Algérie, 2008.

Références bibliographiques

- [28]: Benatallah. L, « Préparation et caractérisation d'une argile pontée au chrome», mémoire de magister, Université de Blida, Algérie, 2008.
- [29]: Nabil. A, «préparation et l'étude de l'efficacité d'un adsorbant a base de montmorillonite pontée pour l'élimination du mercure», mémoire de magister, Université de Blida, Algérie, 2011.
- [30]: Jozja. N, «Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation, multi échelle, d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité», thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2003.
- [31]: Boudchicha. M, « Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite», thèse de doctorat, Université El-Hadj Lakhder - BATNA, Algérie, 2010.
- [32]: Gautier. M, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes », thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2008.
- [33]: Fabrice. M, « Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes », thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2008.
- [34]: Bich. C, « Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : Evolution de la structure de cristallographique et activité pouzzolanique », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 2005.
- [35]: Bougdah .N, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, Algérie, 2007.
- [36]: Kanouri .R, Labide. A, « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia», Mémoire de master, Université Kasdi Merbah-Ouargla, Algérie, 2013.
- [37]: Amirouche. L, « Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.
- [38]: Boulkrah. H, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de Magister, Université du 20 août 1955-Skikda, Algérie, 2008.
- [39]: Krishna. G.B, Susmita. S.G, « Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review », *Advances in Colloid and Interface*, V. 740, 114-131, 2008.

Références bibliographiques

- [40]: Aliouche. S, « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2007.
- [41]: Benyounes. K, Benchabane. A, Mellak .A, « Caractérisation rhéologique de la bentonite de Maghnia en suspension aqueuse sans et avec additifs anioniques », 57/ 51-57, 2010.
- [42]: Farhat .M, « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique », mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi - Ouzou , Algérie, 2012.
- [43] : Derafa. G « synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas- Setif-1, 2014.
- [44] : Jean Cos. Et Guy sanglera. « Cours pratiques de mécanique des sols ». 3^{ème} édition .ed Borderas, Paris .ISBN: 2-04-015 .793-X, 1981
- [45]: Millot G « Géologie des argiles. Edition Masson, Paris », 1964
- [46]: Oubagha. N « Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011.
- [47]: Daoud. T « Bio sorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte la streptomyces rimosus », Ecole nationale polytechnique -enp- 10 avenue Hassan badi, El-harrach, 2007.
- [48]: Cheknane. B « Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte: Application à la mobilité et à l'adsorption dynamique», thèse de doctorat, Université de Blida, 2010.
- [49] : Bouamraoui. F « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels », thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2006.
- [50]: Zermane. F « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'influent contenant des métaux dans une matrice organique», thèse de doctorat, Université de Blida, 2010.
- [51]: Remy. B « Etude de l'adsorption/désorption de polluants organiques dans les sols. Approche méthodologique et application au pentachlorophénol et aux hydrocarbures

Références bibliographiques

aromatiques polycycliques », thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 1997.

[52] : Bounour. I « Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de Bleu de méthyle sur le charbon actif en grain », mémoire d'ingénieur d'état, Ecole nationale Supérieure polytechnique, 2009.

[56]: Nedjmaoui. F, « Etude de l'élimination de bleu maxillon GRL par la montmorillonite sodique »,Mémoire d'ingénieur d'état, Centre Universitaire de Khemis-Miliana, Algerie, 2012.

[53] : Yahiaoui.N « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2012.

[54] : Errais.E « Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2011.

[55] : Boulkrah. H « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de Magister, Université du 20 août 1955, Skikda, 2008.

[56]: Lagergren. S « About the theory of so called adsorption of soluble substances» K. Svenska Vetenskapsakad. Handl, 24 -1-39, 1898

[57] Ho Y.S. et Mckay.G « sorption of dye from aqueous solution by peat», Chem. Eng.J. 70 - 2, pp.115-124, 1998.

[58]: Jimmy. L, Humphre. Y, George. E, Keller.L « Techniques sélection, dimensionnement », Dunod, 2001.

[59]: Derrouèche, T. F « décoloration par adsorption des eaux résiduelles textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales », mémoire de magister, Université M'hamed Bougara - Boumerdès, 2007.

[60]: Rethver. D. M « Principals of adsorption and adsorption processus », édition willey, New York, 1984.

[61]: Bouacherine .S « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée », mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-ahras, 2013.

[62]: Choufa. N « Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux », mémoire de magister, université Mohammed chérif Messaadia - souk ahras, 2013.

Références bibliographiques

[63]: Jella. D, Amar. M, Abbas. Y « Etude des propriétés adsorptives dicitionnées par la méthode en batch chromatographique en phase gazeuse », mémoire d'ingénieur d'état, ENP, 1995.

[64]: Amrouche. D, Drouiche. A « Adsorption des acides humiques par une bentonite Algérienne », mémoire d'ingénieur d'état, Université de Blida, 1996.

[65]: Boukhatem. H, « Adsorption des acides humiques par une bentonite Algérienne », mémoire d'ingénieur d'état, Université de Blida, 1996

Annexe : Résultats expérimentaux

Tableau 1.1 : détermination de l'absorbance en fonction de la concentration de Rhodamine 6G à 530 nm (courbe d'étalonnage).

C (mg/l)	5	10	20	30	40	50	100
abs	0.0805	0.1458	0.2940	0.4978	0.6718	0.833	1.4672

Tableau 1.2 : influence du temps de contact sur l'adsorption de R6G par montm-Na (cinétique d'adsorption).

t(mn)	0	15	30	45	60	90	120
R%	0	60.4094	63.7652	65.2282	68.8390	60.0336	56.094

Tableau 1.3 : influence du temps de contact sur l'adsorption de R6G par montm-CuS/CdS (cinétique d'adsorption).

t(mn)	0	15	30	45	60	90	120
R%	0	97.047	98.738	96.772	98.0806	99.2618	99.0604

Tableau 1.4 : effet du pH sur l'adsorption de R6G par montm-Na.

PH	2	3	5	6	7	9	11
R%	79.86	76.05	89.93	88.59	92.1813	91.8658	89.810

Tableau 1.5 : effet du pH sur l'adsorption de R6G par montm- CuS/CdS.

PH	2	3	5	6	7	9	11
R%	65.6375	57.9865	93.8380	93.0469	93.9865	94.8926	90.6912

Tableau 1.6 : Isotherme d'adsorption du colorant sur montm-Na.

C_e (mg/l)	0	47.9396	82.9396	79.13423
Q_e(mg/g)	0	1.64832	13.64832	56.69262

Tableau 1.7 : Isotherme d'adsorption du colorant sur montm- CuS/CdS.

C_e (mg/l)	0	3.63087	18.7047	16.85235
Q_e(mg/g)	0	5.0953	25.03624	66.51812