

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجبالي 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 »*

Etude de l'élimination de deux colorants par un  
adsorbant à base d'argile modifiée

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> Belmecheri Amel

M<sup>elle</sup> Boukera Abbaci Fella

**Devant le jury composé de :**

M<sup>f</sup> M. Hamidi..... **Président**

M<sup>me</sup> H. Boukhatem.....**promotrice**

M<sup>me</sup> H. Douba.....**Examinatrice**

*Année universitaire : 2018 / 2019*



## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chères parents qui n'ont pas cessés de prier pour moi, pour leurs affections et leurs amours, et qui m'ont aidé et m'encouragé beaucoup durant mes études.*

*Mes sœurs ;*

*Mes frères ;*

*Toute ma famille chacun à son nom.*

*Ma binette **BOUKERA ABBACI Fella** avec elle j'ai partagé la réalisation de ce travail.*

*Mes très chère amies et mes collègues son exception.*

*Ma promotion 2018.*

*A tous ce que j'ai en l'honneur de connaitre tout au long de mon cursus universitaire.*

*A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.*



**AMEL.**



## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes parents qui mes sont très chers et dont le soutien m'ont toujours aidé à réussir dans la vie. J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail, car je suis fierté d'avoir des tels parents.*

*A mes chers frères et sœurs et toute ma famille.*

*A tous mes amis et mes collègues.*

*A Ma binette **BELMECHERI Amel** avec elle j'ai partagé la réalisation de ce travail.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

*A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.*



**FELLA**



## ***Remerciements***

*Avant tous nous remercions du plus profond de notre cœur,  
**Allah** tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la  
force pour accomplir ce modeste travail.*

*Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.*

*Nous avons l'honneur de présenter notre profonde et nos  
sincères remerciement à notre promotrice M<sup>elle</sup> BOUKHATEM  
Horiya.*

*Nous remercions vivement Mr .CHAWCHI Mohammed  
l'ingénieur de laboratoire d'analyse qui nous ont beaucoup  
aidés et leur encouragement le long de notre travail.*

*Nos remerciements vont aux ingénieurs de laboratoires de génie  
des procédés et géotechniques.*

*Nos remerciements s'adressent également aux membres jury ;  
président et examinatrice qui ont acceptés d'assister, examiner  
et juger ce travail.*

*Nous remercions tous le personnel technique et administratif du  
département des Sciences de la matière.*

*Nous tiendrons à présenter nos remerciement a tous ceux qui ont  
contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



## الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة ادمصاص الملونين (اخضر الملكيت و ازرق الميثلان ) بينتونيت تجارية معدلة باكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ). تمت دراسة تأثير عدة عوامل: وقت الاتصال, pH, كمية المدمص, التركيز الأولي للملون ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج المحصل عليها ان التوازن يتم في زمن اتصال يعادل 15 دقيقة. عملية الادمصاص موصوفة جيداً بعلاقة لنقمير وحركية التفاعل من الدرجة الثانية. أظهرت الدراسة الحرارية ان عملية الادمصاص فيزيائية, ناشرة للحرارة و تلقائية.

**الكلمات المفتاحية:** الادمصاص, البانتونيت,  $Fe_2O_3$ , اخضر الملكيت, ازرق الميثلان.

## RESUME

Ce travail a pour objectif d'étudier l'adsorption de deux colorants (vert malachite et bleu de méthylène) par une bentonite commerciale modifiée par l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ). Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés: temps de contact, pH, masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant et température. Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout de 15 minutes. L'étude cinétique obéit à la loi de vitesse de réaction du pseudo-second ordre. Les données expérimentales montrent que le modèle de Langmuir simule mieux les isothermes d'adsorption des colorants étudiés. L'étude thermodynamique révèle que ce processus est de type physique, exothermique et spontané.

**Mots clés:** Adsorption, Bentonite,  $Fe_2O_3$ , Bleu de méthylène, Vert malachite.

## ABSTRACT

This work has goal to study the adsorption of twodyes (malachite green and methyleneblue) by a commercial bentonite modified by iron oxyde ( $Fe_2O_3$ ). Different experimental parameters were studied: contact time, pH, adsorbant mass, initial concentration of the dye and temperature. The adsorption tests showed that the equilibrium is established after 15 min. The kinetic study follows the reaction rate law of pseudo-second order. Experimental data show that the model better simulates Langmuir adsorption isotherms of the studied dyes. The thermodynamic study reveals that this process is physical, exothermic and spontaneous kind.

**Keywords:** Adsorption, Bentonite,  $Fe_2O_3$ , methyleneblue, malachite green.

# Table de Matière

**Introduction générale.....01**

## *Chapitre 1 :colorants*

1.1. Historique.....03

1.2. Définition d'un colorant.....03

1.3. Classification des colorants.....04

1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures.....04

1.3.2. Classification chimique.....05

1.3.3. Classification tinctoriale.....07

1.4. Utilisations et applications des colorants..... 09

1.5. Choix des colorants.....09

1.5.1. Vert malachite..... 09

1.5.2. Bleu de méthylène.....11

1.6. Effet des colorants sur l'environnement.....12

1.6.1. Dangers évidant.....12

1.6.2. Danger à long terme.....12

1.7. Procédés d'élimination des colorants.....13

## *Chapitre 2 : Adsorption*

2.1. Définition de l'adsorption.....15

2.2. Types d'adsorption..... 15

2.2.1. Adsorption physique (physisorption).....15

2.2.2. Adsorption chimique (chimisorption).....16

2.3. Application de l'adsorption.....	16
2.4. Mécanisme d'adsorption.....	17
2.5. Facteurs influençant l'adsorption.....	18
2.6. Isothermes d'adsorption.....	19
2.7. Modélisation de l'adsorption.....	22
2.7.1. Modèle de Langmuir.....	22
2.7.2. Modèle de Freundlich.....	24
2.7.3. Modèle de Temkin.....	25
2.8. Cinétique d'adsorption.....	26
2.9. Thermodynamique d'adsorption.....	27

### **Chapitre3 : Argiles**

3.1. Généralités.....	28
3.2. Types des minéraux argileux.....	29
3.3 Structure des minéraux argileux.....	29
3.4. Propriétés des minéraux argileux.....	30
3.4.1. Charge des surfaces argileuses.....	30
3.4.2. Capacité d'échange cationique.....	31
3.5. Généralités sur la bentonite.....	31
3.5.1. Structure de la montmorillonite.....	31
3.5.2. Types de bentonite.....	33
3.5.3. Utilisations.....	33
3.6. Argile modifiée.....	34
3.7. Facteurs influençant la modification des argiles.....	35

### ***Chapitre 4 : Matériels et méthodes expérimentales***

4.1. Produits et matériels.....	36
4.2. Technique d'analyse des solutions.....	36
4.2.1. Méthode de caractéristique de l'adsorbant.....	36
4.2.2. Méthode d'analyse de solution .....	37

4.3. Préparation de l'adsorbant.....	37
4.4. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	38
4.4.1. Choix des colorant.....	38
4.4.2. Courbe d'étalonnage.....	40
4.4.3.Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	40
4.5. 1. Effet du temps de contact.....	40
4.5.2. EffetduPH du milieu.....	40
4.5.3. Effet de la masse des adsorbants.....	41
4.5.4. Effet de concentration initial .....	41
4.5.5. Effet de la température.....	41

## *Chapitre 5 : Résultats et discussion*

5.1. Introduction.....	42
5.2. Caractérisation de l'adsorbant par DRX .....	42
5.3.Elimination du vert de malachite et bleu de méthylène par adsorption.....	43
5.3.1. Détermination des longueurs d'onde d'absorption maximales.. .....	43
5.3.2. Courbes d'étalonnage .....	44
5.3.3. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption.....	44
5.3.3.1. Effet du temps de contact.....	44
5.3.3.2. Influence de la masse de l'adsorba.....	45
5.3.3.3. Effet du pH.....	46
5.3.3.4 Influence de la concentration initiale du colorant.....	47
5.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	48
5.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
5.4. Etude thermodynamique.....	53
5.4. 1. Paramètres thermodynamiques.....	54
Conclusion générale.....	57



**Références bibliographiques**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Listes des symboles et Abréviations**

# *Introduction Générale*

### Introduction générale

Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et désormais, maintenant, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels, agricoles ou encore domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature, polluée car chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie sont retournés à la nature sous forme d'eau usée. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture [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 biodégradés. donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible 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 ....

La technique d'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. 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.

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

## Introduction générale

---

présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

Ainsi, notre objectif principal consiste à préparer un matériau adsorbant à base de bentonite commerciale modifiée par le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et son utilisation dans l'adsorption de deux colorants cationiques (vert malachite et bleu de méthylène) susceptibles de polluer les eaux.

Ce mémoire comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique des colorants d'une manière générale qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons des généralités sur le phénomène d'adsorption ainsi les modèles principaux d'isothermes et de cinétique d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons des notions essentielles sur les minéraux argileux, les principales familles d'argiles et les argiles intercalées.

Le quatrième chapitre sera consacré à la présentation d'une part des matériels et produits utilisés. Et d'autre part, des protocoles expérimentaux de l'étude des paramètres influençant l'adsorption de colorant, comme le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la concentration de l'adsorbat et la température.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus des différents paramètres étudiés. Ainsi que la modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption.

Et nous terminerons par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des résultats de cette étude.

*Partie  
théorique*

# *Chapitre 1*

## *Colorants*

# Chapitre 1 Colorants

---

## Chapitre 1: Colorants

### 1.1. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and colorists » (UK) et par « American Association of textile chemists and colorists » noté (colleur Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [2].

### 1.2. Définition d'un colorant

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 : autochromes [3].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité croissante dans le Tableau 1.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes autochromes. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité de couleur décroissante dans le tableau suivant [4] :

# Chapitre 1 Colorants

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

## 1.3. Classification d'un colorant

La classification des colorants la plus utilisée est celle du **Color Index** qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires: l'un utilise l'appellation usuelle (ou référence nombre) basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre la structure chimique (numéro du color index).

### 1.3.1. Classification des colorants selon leurs natures

Le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique.



# Chapitre 1 Colorants

## 1.3.1.1. Colorants naturels

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, ils sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

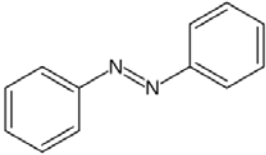
## 1.3.1.2. Colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimique, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers on peut avoir ce qu'on appelle les intermédiaires qui serviront à la fabrication du colorant final [5].

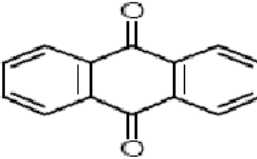
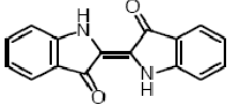
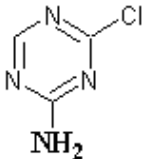
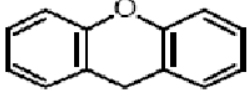
## 1.3.2. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule [6].

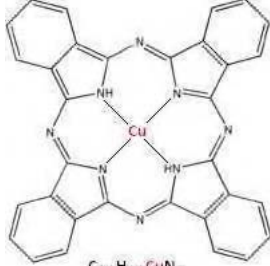
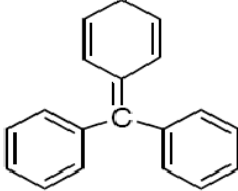
Tableau 1.2. Classification chimique des colorants.

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations	Structures
<b>Azoïques</b>	présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau[8].	Teinture des fibres Cellulosiques	

## Chapitre 1 Colorants

<p><b>Anthraquinoniques</b></p>	<p>-plus importants après les colorants azoïques.</p> <p>-Forme générale dérive de l'anthracène.</p> <p>-Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles et amino.</p> <p>-Couvre toute la gamme de nuance jaune-orange-rouge.</p> <p>-Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</p>	<p>Teinture de textile</p>	
<p><b>Indigoïdes</b></p>	<p>-Forme générale dérivée de l'indigo.</p> <p>-Résistance remarquable aux traitements de lavage.</p> <p>-Faible solidité à la lumière.</p>	<p>- Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve</p>	
<p><b>Thiazines</b></p>	<p>-Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.</p>	<p>- Textile - médecine - pharmacie - peinture</p>	 <p>Monochlorotriazine</p>
<p><b>Xanthènes</b></p>	<p>-Intense fluorescence.</p> <p>-Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines</p>	<p>- Teinture de textile - fongicide</p>	

## Chapitre 1 Colorants

<p><b>Phtalocyanines</b></p>	<p>-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.</p> <p>-Employés dans l'industrie des pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</p>	<p>Colorants - pigments</p>	 <p style="text-align: center;"><math>C_{32}H_{16}CuN_8</math> Phtalocyanine de cuivre</p>
<p><b>Polyméthinique</b></p>	<p>-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyéthniques.</p> <p>-Faible résistance a la lumière bonne sensibilisatrice photographique (particulièrement les cyanines).</p>	<p>Colorants textile -Indicateur de pH</p>	

### 1.3.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [7].

#### 1.3.3.1. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates permettant leur solubilisation dans l'eau, ils sont ainsi dénommés acides parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [8].

# Chapitre 1 Colorants

---

## **1.3.3.2. Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [9].

## **1.3.3.3. Colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [10].

## **1.3.3.4. Colorants à mordant**

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixés après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome [11].

## **1.3.3.5. Colorants de cuve**

Les colorants de cuve, qui comprennent les colorants à base d'indigo et d'anthraquinone, sont chimiquement complexes des colorants insolubles dans l'eau. Ils doivent d'abord être réduits à la forme leuco dans une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium avant application sur la fibre de coton ou de rayonne. L'oxydation à l'air fixe fortement le colorant sur la fibre, offrant une excellente résistance au lavage et résistance à la lumière [12].

## **1.3.3.6. Colorants au soufre**

Les colorants au soufre sont constitués de composés de poids moléculaire élevé, et sont obtenus par réaction de soufre ou de sulfures avec des amines et des phénols.

Leur structure chimique exacte n'est pas toujours connue car la complexité de ces mélanges de molécules est élevée.

# Chapitre 1 Colorants

---

Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau, mais après réduction dans un milieu alcalin, ils sont convertis en espèces chimiques solubles dans l'eau, appelés leuco-dérivés, présentant une grande affinité avec la fibre. Après absorption par la fibre, ils sont ré-oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine [4].

## 1.4. Utilisation et application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [13]:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

## 1.5. Choix des colorants [4]

### ➤ 1.5.1. Vert malachite

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Il est utilisé dans divers domaines :

- \_ Comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie.
- \_ Il est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le Cotton.
- \_ Comme marqueur biologique, comme un fongicide et antiseptique pour la culture des poissons.

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanes sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, ils ont montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique

## Chapitre 1 Colorants

---

pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

### ➤ 1.5.1.1. Toxicité

Le vert de malachite et ses homologues sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Des études ont montré que ce colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène de ces composés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthyles sont obtenus par voie bactérienne. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leucomalachite green, que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

La présence des colorants dans les effluents industriels présente des dangers évidents ou à long termes dont on peut citer :

- Eutrophisation
- Sous oxygénation
- Couleur, turbidité, odeur
- Persistance
- Bioaccumulation
- Cancer
- Sous-produits de chloration

### ➤ 1.5.2. Bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est un dérivé de phénothiazine [14], c'est un colorant cationique [15], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés :

# Chapitre 1 Colorants

---

monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [16]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [14].

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène, violet de méthylène, rouge de méthylène, la base libre du bleu de méthylène [17].

## 1.5.2.1. Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de Méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- ✓ Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- ✓ Accélère la réduction des méthémoglobines.
- ✓ Antiseptique [18], un antirhumatismal [16].
- ✓ Coloration du coton, bois, soie et papier [19,20].
- ✓ Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [21].
- ✓ Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [14].
- ✓ Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [21].

## 1.5.2.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer, néanmoins, des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera:

- ✓ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [20].
- ✓ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [18] et augmentation de la fréquence cardiaque [20].

# Chapitre 1 Colorants

---

- ✓ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [19,20].

## 1.6. Effets des colorants sur l'environnement [22]

### 1.6.1. Dangers évidents

#### ➤ Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

#### ➤ Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. La dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

#### ➤ Couleur, turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect esthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### 1.6.2. Dangers à long terme

#### ➤ Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,



# Chapitre 1 Colorants

---

-Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

## ➤ Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces se trouvent à l'extrémité supérieure alimentaire, y compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

## ➤ Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

## ➤ Sous-produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L.

Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des pommons, des reins et de la peau chez l'homme.

## 1.7. Procédés d'élimination des colorants

### a) Traitement chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [6].

Les méthodes chimiques les plus utilisées sont:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que,  $H_2O_2$ )
- Réduction ( $Na_2S_2O_4$ )
- Méthode complexométrique
- Résine échangeuse d'ions

### **b) Traitement biologique**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [5].

### **c) Élimination par adsorption**

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

*Chapitre 2*  
*Adsorption*

### Chapitre 2 : Adsorption

Ce chapitre bien que général, vise à présenter les éléments essentiels qui aide à comprendre le processus d'adsorption. Ainsi après avoir défini le phénomène d'adsorption, nous présentons les différents mécanismes qui peuvent être rencontrés au cours du processus d'adsorption.

#### 2.1. Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayseri en 1881.

L'adsorption est un processus de transfert de matière d'une phase liquide (ou gazeuse) appelée adsorbant vers une phase solide appelée adsorbé d'une manière plus ou moins réversible. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est-à-dire une variation de la concentration de l'adsorbé [23]. Le procédé d'adsorption, un phénomène de surface, est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. Simple, peu coûteux (par rapport à d'autres procédés de séparation), et sans formation de boue, ce procédé fournit une alternative intéressante pour le traitement des eaux contaminées, en particulier si l'agent d'adsorption est bon marché et ne nécessite pas d'étapes de prétraitement supplémentaires avant son application.

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. L'adsorption peut être classée comme physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu [24].

#### 2.2. Type d'adsorption

##### 2.2.1 Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est un processus qui en générale est réversible, ceci est dû au fait que les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Par ailleurs, pendant le processus d'adsorption, il est possible que les molécules adsorbées puissent former des monovoies même des multicouches suivant le type d'adsorbant exploité. Cependant, la formation des couches ou non est assurée par les interactions qui existent

## Chapitre 2 Adsorption

entre adsorbant-adsorbat d'une part et entre adsorbat-adsorbat d'autre part. Ces forces intermoléculaires engagées sont très faibles ( $\leq 20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), il s'agit :

- Des interactions qui existent quelque que soient la molécule à adsorber et l'adsorbant (force de VanderWaals).
- Des interactions qui ne sont prises en compte que lorsque l'adsorbant ou l'adsorbat possède des charges (interaction électrostatique, moment dipolaire et momentquadripolaire[23]).

### 2.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 8 à 20 K cal /mol[25].

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption [11].

**Tableau 2.1** : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

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

## Chapitre 2 Adsorption

---

### 2.3. Applications de l'adsorption

Les applications sont multiples. On cite à titre d'exemple :

- Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les gouttes et odeurs résiduelles.
- La décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- La décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales ou animales.
- L'élimination de polluant dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires.
- Purification de divers produits pétroliers.
- Elimination des métaux lourds[26].

### 2.4. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide tels que :

- Les forces de van der Waals: une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de type d'attraction à une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques
- Les forces coulombiennes: force électrostatique qui se produit entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution iso morphique ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organique ionisées.
- Les liaisons hydrogène: il s'agit de liaison intermoléculaire qui se produit entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, Cl).
- Les interactions hydrophobes : ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il

## Chapitre 2 Adsorption

s'agit d'une simple partition. Les composés apolaires ont tendance à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobe de la surface des adsorbants[11].

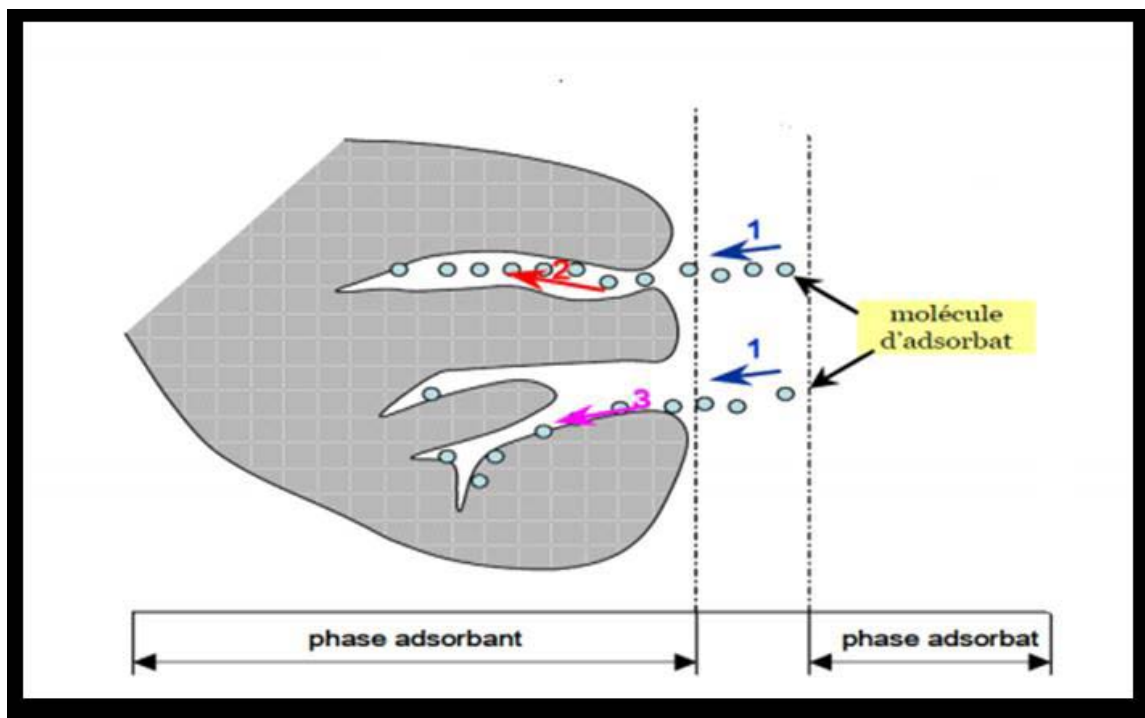


Figure 2.1: Mécanisme d'adsorption [29].

### 2.5. Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

#### 2.5.1. Nature de l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est en fonction :

- de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- de sa structure et taille des molécules, un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- de sa solubilité, moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- de sa concentration [27].

## Chapitre 2 Adsorption

---

### 2.5.1. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption.

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée[28].

### 2.5.3. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation, etc.). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH[29].

### 2.5.4. Concentration initiale de l'adsorbât

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [30].

### 2.5.5. Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [31].

## 2.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbât en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.



## Chapitre 2 Adsorption

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante : [11]

$$q = (C_i - C_e) * \frac{V}{m} \quad (\text{Eq.2.1})$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C<sub>i</sub> : Concentration initiale de soluté en (mg/L)

C<sub>e</sub> : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/L)

V : volume du soluté en litre (L)

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

### 2.5.1. Types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (classification de Giles et ses collaborateurs en 1960): S, L, H et C. Ces quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit :

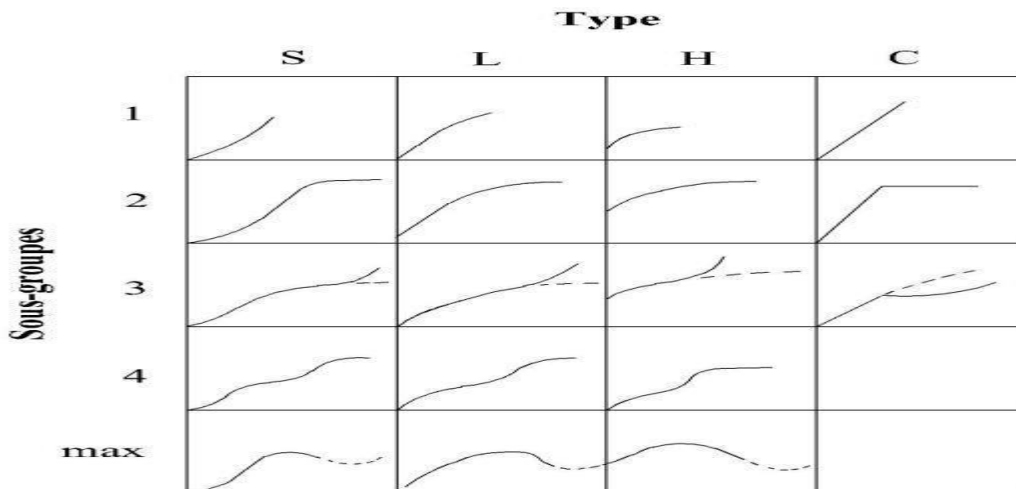


Figure 2.2: Classes des isothermes d'après Giles et al.

• **Isotherme de type S**: est obtenue lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solides, que par l'intermédiaire d'un seul groupement; et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbé croit et cela revient à un effet de synergie coopératif, ou les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale [32].

## Chapitre 2 Adsorption

---

• **Isotherme du type L** (dite de Langmuir): sont les plus fréquents, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

• **Isotherme du type H** (haute affinité): Ce type de courbe est obtenu avec des solutés ayant une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des ordonnées relatif aux quantités adsorbées. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption sur les fibres textiles [33].

• **Isotherme de type C**: elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre la phase solide et la solution. On les rencontre dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses.

### 2.7. Modélisation de l'adsorption

L'isotherme décrit la relation existante à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [34]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

#### 2.7.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [35]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [36] :

- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène);

## Chapitre 2 Adsorption

- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche);
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface. L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q}{q_m} = C_e * K_L / (1 + C_e * K_L) \quad (\text{Eq.2.2})$$

$q$  : quantité adsorbée par le matériau.

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

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

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

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

$$\frac{1}{q} = \left[ \left( \frac{1}{q_m K_L} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \right] \quad (\text{Eq.2.3})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m K_L$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K_L$  [34].

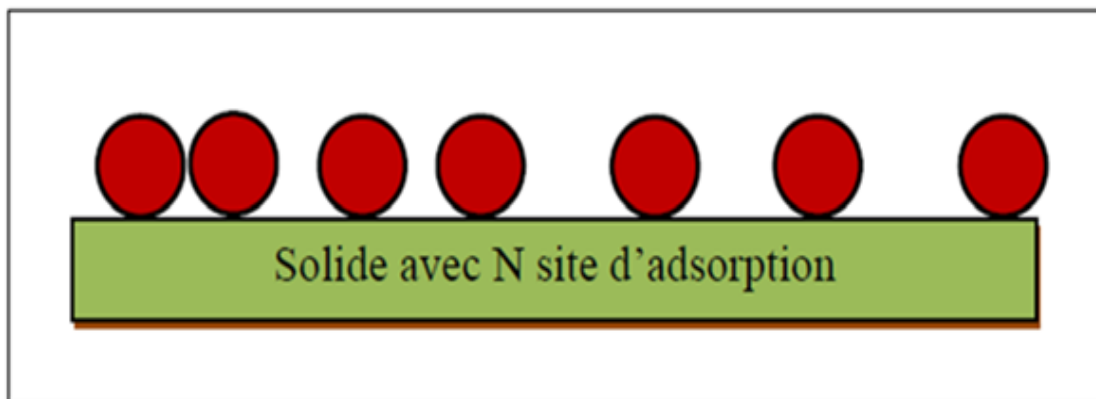


Figure 2.3: Modèle d'adsorption de Langmuir

### 2.7.2. Modèle de Freundlich

## Chapitre 2 Adsorption

---

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes (figure 2.4).

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique:

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \text{ (Eq.2.4)}$$

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

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

$K_F$  : capacité tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g).

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

Les valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Où  $K_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire par l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{(Eq.2.5)}$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , différents sont les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n=1$  l'isotherme linéaire de **type C**.
- $1/n>1$  l'isotherme linéaire de **type S**.
- $1/n<1$  l'isotherme linéaire de **type L**.
- $1/n \ll 1$  l'isotherme linéaire de **type H**.

Plus  $1/n$  est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [37,38].

## Chapitre 2 Adsorption

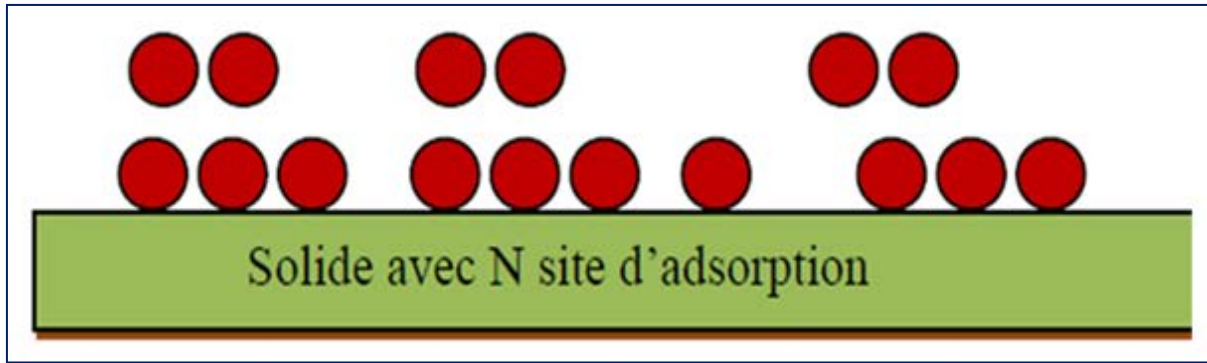


Figure 2.4: Modèle d'adsorption de Freundlich.

### 2.7.3. Modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement, cette linéarité [39] peut être due à :

- La répulsion entre les espèces adsorbées sur la surface uniforme.
- L'hétérogénéité de la surface.

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

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) * \text{Ln}(K_0 * C_e) \quad (\text{Eq.2.6})$$

$\theta$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/L).

$q_e$  : quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

$q_m$  : Capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

$K_0$  : Constante d'équilibre.

$\Delta Q$  : Variation d'énergie d'adsorption en (J/mol)

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$q_e = \left[ q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) * \text{Ln} C_e \right] + \left[ q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) * \text{Ln} K_0 \right] \quad (\text{Eq.2.7})$$

## Chapitre 2 Adsorption

---

En traçant  $q_e = f(\text{Ln}C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante d'équilibre  $K_0$ .

### 2.8. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

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

#### 2.8.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren[40] est basé sur a supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant  $t$ , soit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq.2.8})$$

Avec :

$q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$t$ : le temps de contact (min).

$K_1$ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation donne:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq.2.9})$$

#### II.7.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [41, 42] peut être exprimé par l'équation:

## Chapitre 2 Adsorption

---

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.2.10})$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e t} \quad (\text{Eq.2.11})$$

### 2.9. Thermodynamique d'adsorption

Cette étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Elle permet de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ) et elles permettent de préciser la spontanéité du processus ( $\Delta G$ ).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [43]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.2.12})$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie ( $\Delta H$ ) et d'entropie ( $\Delta S$ ):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eq.2.13})$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (\text{Eq.2.14})$$

Sachant qu'à l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :

## Chapitre 2 Adsorption

---

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \text{ (Eq2.15)}$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard par la formule suivante :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \text{ (Eq2.16)}$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \Delta S^{\circ}/R - \Delta H^{\circ}/RT \text{ (Eq2.17)}$$

Qui n'est autre que la loi de Van'tHoff

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard ( $\Delta S^{\circ}$ ) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté - groupements de surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard ( $\Delta H^{\circ}$ ) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [44]. La valeur de  $\Delta G^{\circ}$  nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [45].

$\Delta H$  : L'Enthalpie (cal/mole).

$\Delta S$  : Variation de l'Entropie (cal/mole.K).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbât.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

$T$  : Température absolue (K).



# Argiles

### Chapitre 3 : Argiles

Les argiles sont des particules minérales de dimensions inférieures ou égales à 2 microns. Elles se caractérisent par leurs structures en feuillet et leurs propriétés à échanger des éléments chimiques avec le milieu environnant.

#### 3.1. Généralités

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale  $(Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O)$ .

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 de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg (CO_3)_2$ .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al (OH)_3$ .
- Matières organiques [46].

## Chapitre 3 Argiles

---

### 3.2. Types des minéraux argileux

Selon le nombre de couches octaédrique (O) et tétraédrique (T), on distingue trois principaux types de minéraux:

- **Minéraux de type 1:1** (ou T-O) ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite;
- **Minéraux de type 2:1** (ou T-O-T) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 14 Å selon le contenu de l'interfeuille. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas;
- **Minéraux de type 2:1:1** (ou T-O-T-O) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuille constitué par une couche d'octaèdres; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.

#### -Minéraux Interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes décrits ci-dessus. [47]

### 3.3. Structure des minéraux argileux

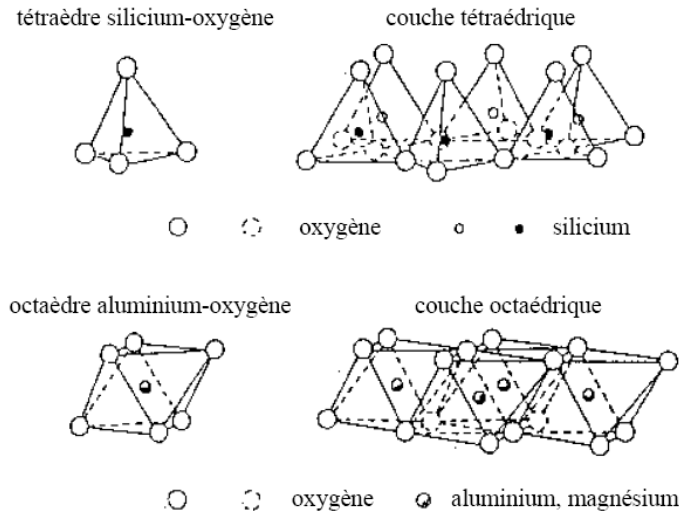
Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés [48].

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres siliceux  $\text{SiO}_4$  et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens.

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres.

# Chapitre 3 Argiles



**Figure 3.1:** Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou magnésium ainsi que leur agencement en couches.

## 3.4. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [49, 50].

### 3.4.1. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes.

#### ➤ Charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence de cations compensateurs tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ .

## Chapitre 3 Argiles

---

### ➤ Charge variable

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

### 3.4.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

### 3.5. 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 [51].

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 [52, 53].

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 Boughrara)

## Chapitre 3 Argiles

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 [56].

### 3.5.1. 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 contrebalancé par la présence de cations dits compensateurs ou interfoliaires ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). 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 [54].

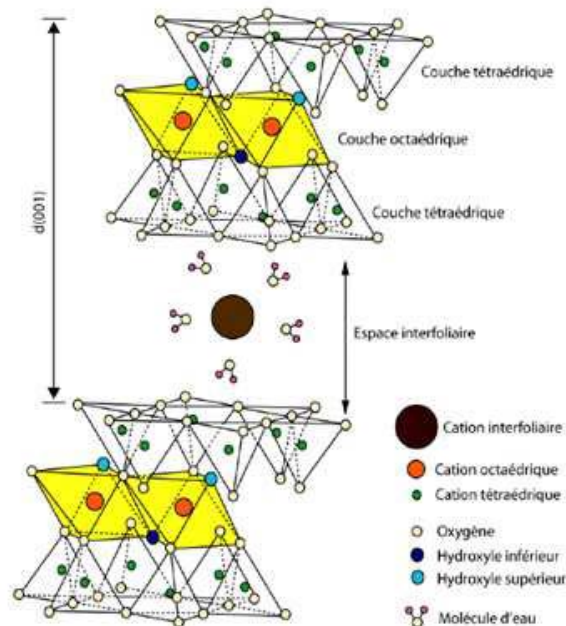


Figure 3.2. Structure de la montmorillonite [55].

## Chapitre 3 Argiles

---

### 3.5.2. Types de bentonite

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

-**bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.

-**bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques.

Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

### 3.5.3. Utilisations

Les propriétés spéciales de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour d'éventuelles utilisations et applications [57].

- 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.

## Chapitre 3 Argiles

---

- 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.

### 3.6. Argile modifiée

On peut donc classer les argiles modifiées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux [28].

#### ➤ Complexes organo-argileux

Les argiles naturelles ou synthétiques sont des minéraux hydrophiles qui, par un traitement chimique peuvent être rendus organophiles.

Parmi les méthodes de modification organophile, l'échange cationique est celle la plus couramment mise en œuvre. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de l'argile, la présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire

#### ➤ Complexes inorgano-argileux

De nombreuses études sont mentionnées qu'il existe deux groupes de cations compensateurs :

-ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Ag}^+$ ;

-ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau :

$\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$ .

Ce classement rend bien compte des comportements de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  qui permettent un gonflement du matériau, de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  pour lesquelles une hydratation limitée est observée.

En revanche, il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de  $\text{K}^+$  qui se comporte comme  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ .



## Chapitre 3 Argiles

---

### ➤ Complexes inorgano-organo-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénols sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que l'adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmente l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

### 3.7. Facteurs influençant la modification des argiles

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0.1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la modification des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.
- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace interlamellaire.
- Le mode de séchage. La lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles[58].

*Partie  
expérimentale*

# **Chapitre 4**

## ***Matériels et Méthodes***

### Chapitre 4 : Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles expérimentaux de préparation de l'adsorbant à base de la bentonite et l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ainsi que son application à l'adsorption des colorants vert malachite et bleu de méthylène.

#### 4.1. Produits et matériels

##### 4.1.1: Matériels utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible « P-SELECTA UV-2005 ».
- Diffractomètre aux rayons X.
- Etuve.
- Plaque chauffante et d'agitation.
- pH mètre.
- Centrifugeuse.
- Balance analytique.
- Bain marie secoueur.

##### 4.1.2 : Produits chimiques

- Carbonate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (98%) (Fluka)
- Chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ).
- Bentonite commerciale (Biochemchemopharma).
- Bleu de méthylène ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ ) (Biochemchemopharma).
- Vert malachite ( $\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ) (Biochemchemopharma).
- Acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  (37%) (Biochemchemopharma).
- Hydroxyde de sodium  $\text{NaOH}$  (98%) (Panreac).

### 4.2. Techniques d'analyse

#### 4.2.1. Méthodes de caractérisation de l'adsorbant

##### Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de connaître la structure de notre matériau. Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un échantillon. Le faisceau de rayons est diffracté par les plans cristallographiques.

Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{Eq (4.1)}$$

$d_{hkl}$  : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

$\theta$  : Angle de Bragg.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement incident Å.

n : Ordre de raies.

#### 4.2.2. Méthode d'analyse des solutions

##### Spectrophotométrie UV-Visible

Cette technique est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque ces-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde de 200 nm à 800 nm. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (Absorbance en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C = -\log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad \text{(Eq4.2)}$$

Avec :

A : Absorbance de la solution, nombre sans dimension.

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

C : concentration de la solution.

L : épaisseur de la cellule.

$I_0$  : Intensité de faisceau incident.

I : Intensité de faisceau transmis traversant l'échantillon.

## Chapitre 4 Matériels et Méthodes

### 4.3. Préparation de l'adsorbant bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'adsorbant bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été préparé par un procédé typique d'échange de cations.

5g de bentonite est dispersée dans 500 ml d'eau distillée sous agitation forte pendant 16 heures afin d'obtenir une suspension de 1%.

Des solutions aqueuses du bicarbonate de sodium et trichlorure de fer de concentration 0.2 mol/L préalablement préparées ont été ajoutées goutte à goutte à la suspension de la bentonite sous agitation forte, qui s'est poursuivie pendant 16 heures.

La suspension aqueuse résultante a été centrifugée et lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois, et enfin séchés à 40°C. Les différentes étapes de préparation de l'adsorbant bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont schématisées par la figure 4.1 suivante :

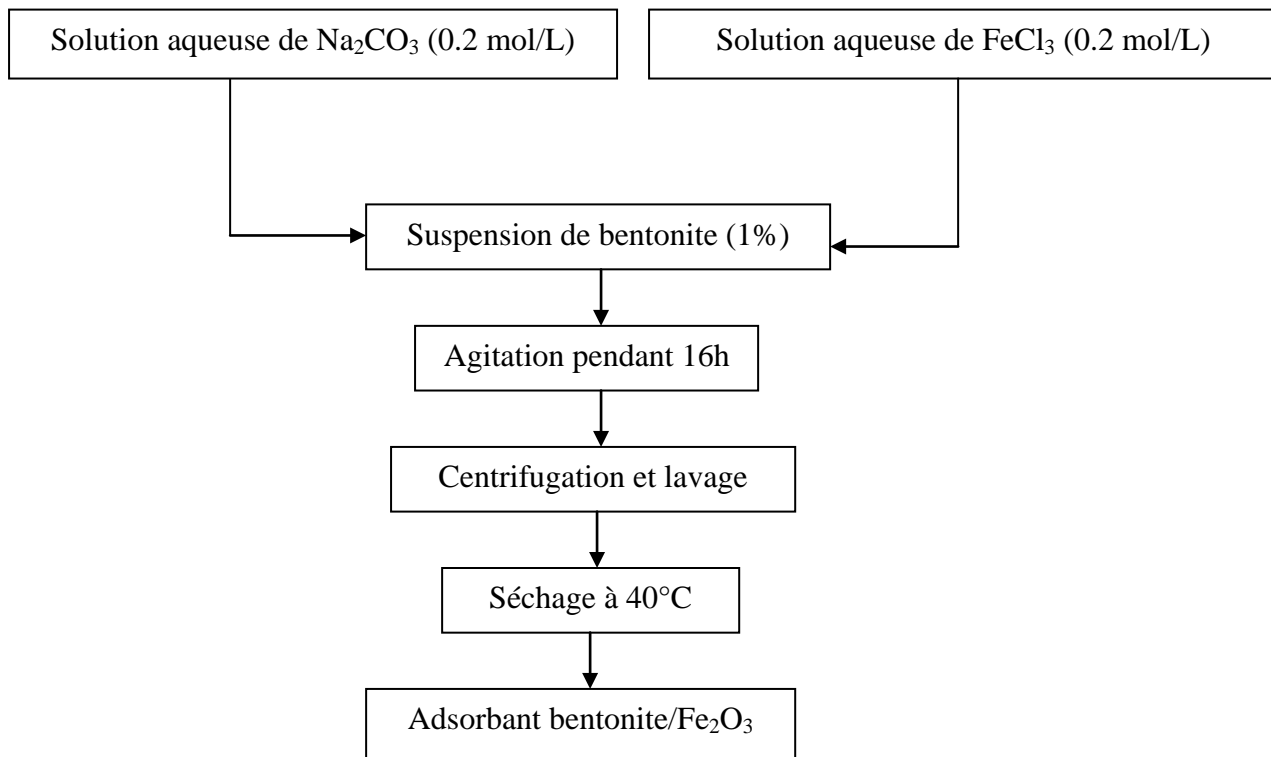


Figure 4.1 : Préparation de l'adsorbant.

# Chapitre 4 Matériels et Méthodes

## 4.4. Protocoles expérimentaux d'adsorption

### 4.4.1. Choix des colorants

Les colorants choisis pour cette étude sont: la verte malachite et le bleu de méthylène dont les structures sont donnés dans les figures (4.2 et 4.3) et les propriétés sont résumées dans le tableau (4.1).

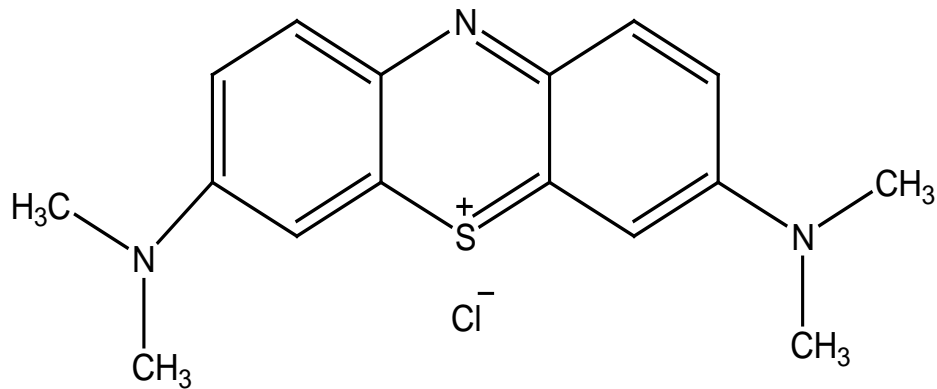


Figure 4.2. Structure chimique du Bleu de méthylène.

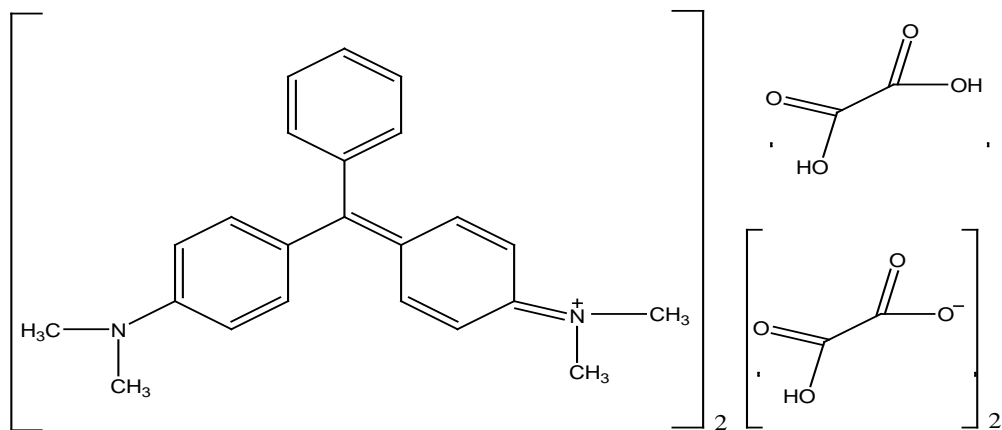


Figure 4.3. Structure chimique du Vert malachite.

## Chapitre 4 Matériels et Méthodes

**Tableau 4.1.** Propriétés physico-chimiques des colorants bleu de méthylène et vert malachite.

<b>Colorant</b> <b>Propriété</b>	<b>Bleu de méthylène</b>	<b>Vert malachite</b>
Solubilité dans l'eau (g/l)	40	110
Point de fusion (°C)	190	159
Longueur d'onde maximale (nm)	663	620
Masse molaire (g/mol)	319.8	927.01
pH	6,18	5,86
PKa	3.8	1.3
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{52}H_{54}N_4O_{12}$

### 4.4.2. Courbes d'étalonnage

La méthode consiste à préparer des solutions mère des colorants (Bleu de méthylène et Vert malachite) de concentration 50 mg/L. Nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 1 à 6 mg/L par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'ondes d'absorption maximales égales à 620 nm pour la verte malachite et 663 nm pour le bleu de méthylène.

Nous établissons ainsi les droites d'étalonnage en traçant les absorbances en fonction des concentrations des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert.

### 4.4.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption

#### 4.4.3.1. Effet du temps de contact

Le but de cette partie de notre travail consiste à déterminer l'équilibre (adsorbat-adsorbant) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de soluté.

Pour cela, nous avons suivi le protocole suivant: des volumes de 20 ml d'une solution aqueuse de VM (ou BM) de concentration 50mg/L sont mises en contact avec une masse d'adsorbant de 20 mg. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 2 heures. Les prélèvements sont effectués à 15, 30, 60, 90 et 120 min. Une vitesse d'agitation de 300 tr/min a été choisie pour toutes les expériences.



## Chapitre 4 Matériels et Méthodes

---

Le mélange adsorbant/solution de colorant est centrifugé à 3000 tours/min pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles sont déterminées par analyse UV/Visible à la longueur d'onde fixe ( $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$ ) pour le vert malachite et ( $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$ ) pour le bleu de méthylène.

### 4.4.3.2. Effet du pH

La valeur du pH de la solution a un effet important sur l'adsorption car l'état de la surface de l'adsorbant et la dissociation du polluant est fortement dépendante du pH de la solution.

Pour ces expériences, des volumes de 20 ml d'une solution aqueuse de VM (ou BM) de concentration 50 mg/L sont mises en contact avec une masse d'adsorbant de 20 mg pendant 15 min à différents pH. Le pH des solutions des colorants VM et BM varie entre 3 et 11 en utilisant une solution de soude NaOH (0.1 M) ou une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1M). Les solutions de VM et BM sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde d'absorption maximale appropriée.

### 4.4.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Pour démontrer l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes masses de l'adsorbant.

Des masses de 5, 10, 20, 30 et 50 de bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont mis en contact avec 20 ml de la solution de colorant VM (ou BM) de 50 mg/L à pH=5.86 pour VM et pH= 6.18 pour BM.

Après 15 min de contact, les solutions de VM et BM sont centrifugées puis analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

### 4.4.3.4. Effet de la concentration initiale de l'adsorbant

Une masse de 20 mg de bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est ajoutée à 20 ml des solutions de VM (ou BM) de différentes concentrations 10, 30, 50, 70 et 100 mg/L. Après 15 min de contact, les solutions de VM et BM sont centrifugées puis analysées par spectrophotométrie UV-Visible.

### 4.4.3.5. Effet de la température

Comme tout procédé physico-chimique, le changement de température affecte largement l'adsorption. D'un point de vue pratique, le changement de température permet par la suite de calculer les paramètres thermodynamiques du système adsorbant-adsorbant et de déterminer les affinités qui en découlent.

## Chapitre 4 Matériels et Méthodes

---

L'effet de la température sur la capacité d'élimination des colorants VM et BM a été également étudié. Les expériences ont été réalisées aux températures de 30, 40 et 60 °C dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante. Les solutions des colorants VM et BM sont centrifugées puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

Dans tous les tests d'adsorption, la quantité adsorbée est calculée selon l'équation (2.1) (voir chapitre 2) et le rendement selon l'équation suivante :

$$R(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \text{ (Eq 4.4)}$$

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

$C_e$  : Concentration résiduelle de l'adsorbat (mg/L)

*Chapitre 5*  
*Résultats et*  
*discussion*

### Chapitre 5 : Résultats et Discussion

#### 5.1. Introduction

Le but de cette partie est de mettre en évidence les phases minéralogiques de notre adsorbant. Ensuite l'étude de l'adsorption du vert malachite (VM) et bleu de méthylène (BM) sur l'adsorbant bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi nous présentons les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption des deux colorants, à savoir le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le pH de la solution et la température.

#### 5.2. Caractérisation de l'adsorbant par DRX

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases cristallines contenues dans l'adsorbant. Le diffractogramme DRX est présenté dans la figure 5.1. L'étude de ce diffractogramme révèle que :

- Les pics de la montmorillonite apparaissent à  $2\theta = 62.37^\circ$  avec de faibles intensités. Les autres pics se situent à  $2\theta = 19.85^\circ$  et  $26.76^\circ$  avec des intensités assez importante.
- Le pic caractérisant l'illite apparait à  $2\theta = 12.49^\circ$  avec une très faible intensité.
- Les pics caractérisant la kaolinite apparaissent à  $2\theta = 28.09^\circ$  et  $68.25^\circ$  avec des moyennes intensités.
- Le quartz est caractérisé par deux pics situés à  $2\theta = 21.03^\circ$  et  $39.71^\circ$ . les deux pics sont de faible intensité.
- Les deux pics de la calcite apparaissent à  $2\theta = 50.30^\circ$  et  $60.16^\circ$  avec de faibles intensités.
- D'autres part, l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) est caractérisé par trois pics situés à  $2\theta = 33.15^\circ$ ,  $35.61^\circ$  et  $54.09^\circ$  de moyennes intensités.

# Chapitre 5 Résultats et Discussion

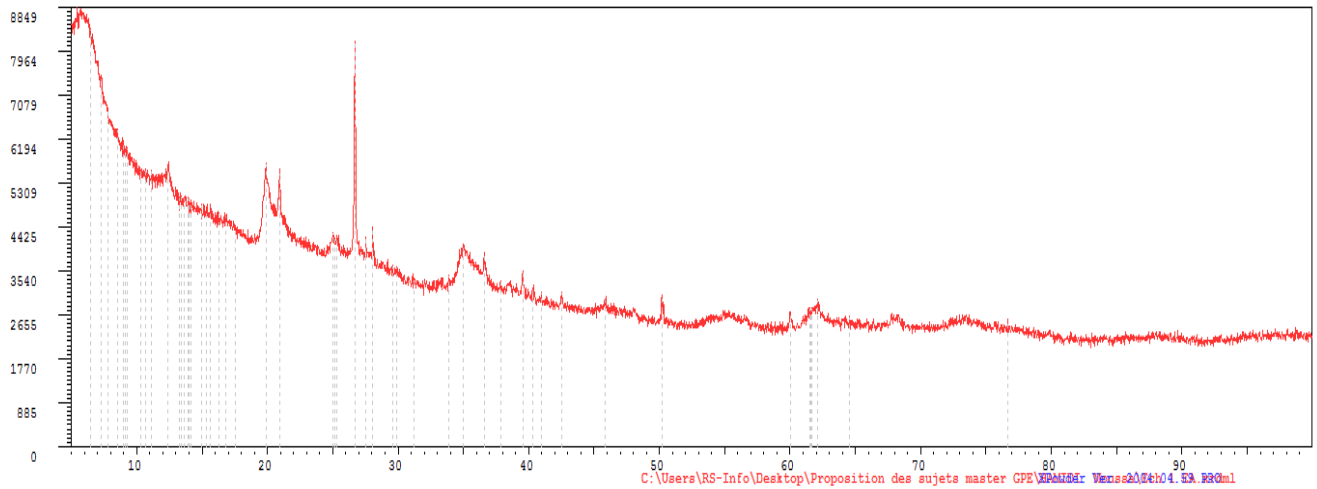


Figure 5.1 : Diffractogramme de l'adsorbant bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.3. Elimination du vert de malachite et bleu de méthylène par adsorption

### 5.3.1. Détermination des longueurs d'onde d'absorption maximales

Les spectres d'absorption UV-visible sont représentés sur les figures (5.2 et 5.3). Ces figures montrent que les longueurs d'ondes du maximum d'absorption du vert de malachite et du bleu de méthylène sont 620 nm et 663 nm, respectivement.

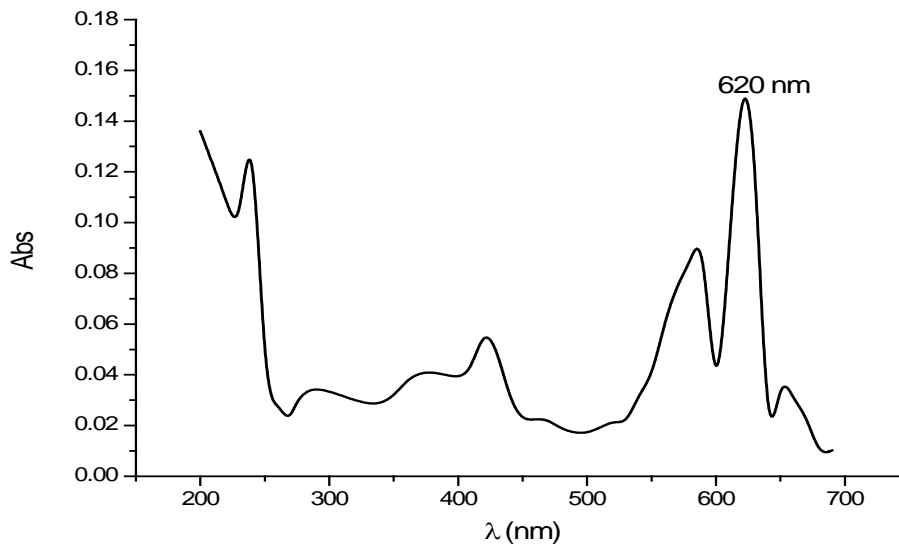


Figure 5.2 : Spectre d'absorption UV/Visible du Vert Malachite.

## Chapitre 5 Résultats et Discussion

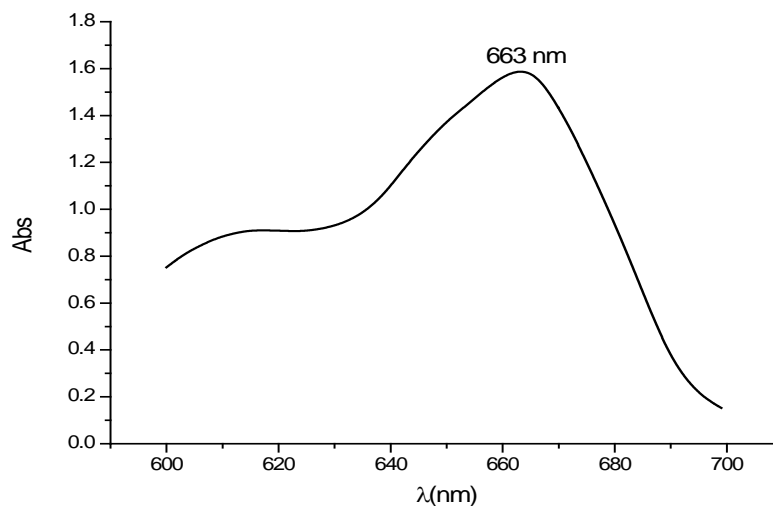


Figure 5.3 : Spectre d'absorption UV/Visible du Bleu de Méthylène.

### 5.3.2. Courbes d'étalonnage

Nous établissons les droites d'étalonnage représentant des absorbances relatives au maximum d'absorption en fonction des concentrations des solutions aqueuses des colorants.

Les courbes ci-dessous (Figure 5.4) sont linéaires dans l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentration. Ces dernières permettent de mesurer les concentrations résiduelles des solutions.

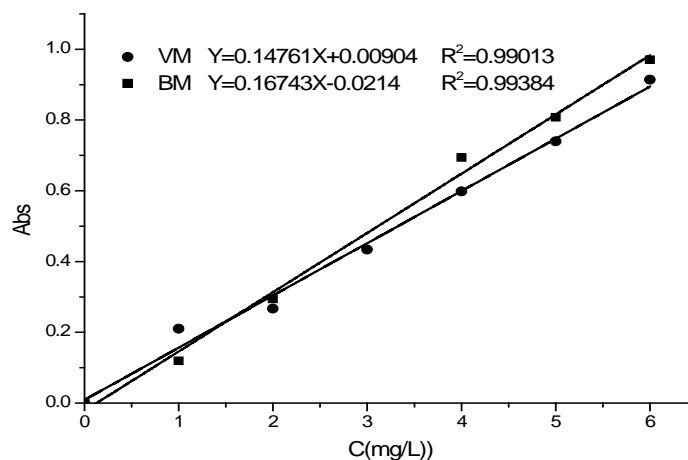
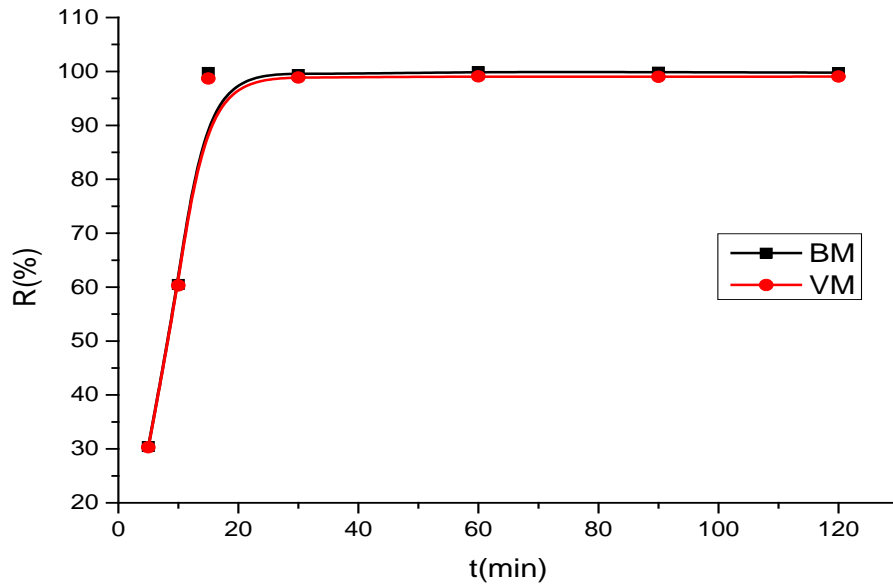


Figure 5.4 : Courbes d'étalonnage des deux colorants.

### 5.3.3. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

#### 5.3.3.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [59]. L'effet du temps de contact sur l'adsorption de VM et BM par bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est montré dans la figure 5.5.



**Figure 5.5.** Influence du temps de contact sur le rendement d'élimination de VM et BM par bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

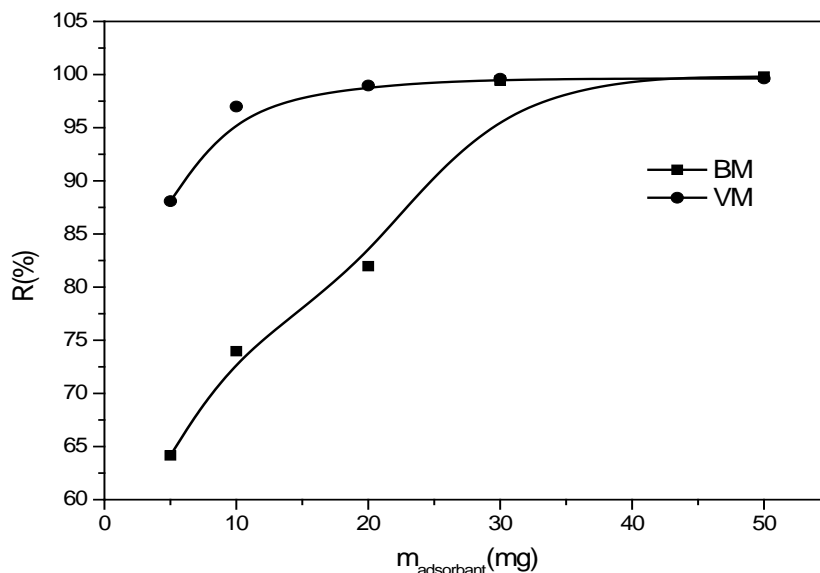
Les résultats obtenus ont montré que l'adsorption est rapide pendant les premières 15 min avec des rendements d'élimination de 99% pour les deux colorants. Ensuite ils évoluent plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'équilibre.

Cette tendance de la cinétique d'adsorption a été due à l'adsorption des colorants de VM et BM sur la surface extérieure de l'adsorbant à la période initiale de temps de contact. Lorsque l'adsorption sur la surface extérieure a atteint le point de saturation, les colorants sont diffusés dans les pores des adsorbants et ils sont adsorbés par la surface intérieure de l'adsorbant. Par la suite, aucune adsorption supplémentaire n'est survenue avec un temps prolongé. Selon ces résultats, le temps de contact a été fixé à 15 min pour les deux colorants.

## Chapitre 5 Résultats et Discussion

### 5.3.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur l'adsorption de VM et BM est représenté sur la figure 5.6.



**Figure 5.6:** Influence de la masse de bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur le rendement d'élimination de VM et BM.

C<sub>0</sub> = 50 mg/L ; V = 20 mL ; t = 15 min ; température ambiante.

Cette figure montre que pour les deux colorants, le pourcentage d'élimination augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à ce que la masse atteigne 20 mg pour le VM et 30 mg pour le BM. Ceci s'explique par le fait que le nombre de sites disponibles dans les masses d'adsorbant citées est suffisant pour l'adsorption des molécules des deux colorants.

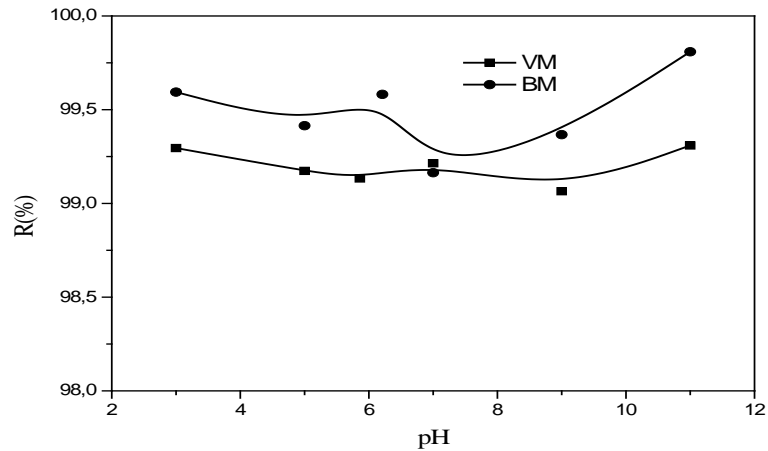
### 5.3.3.3. Effet du pH

Le pH des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Dans cette étude, nous avons varié le pH dans la gamme de 3 à 11 et les résultats obtenus sont montrés sur la figure 5.7.

Les courbes de la figure 5.7 montrent que l'adsorption est favorisée dans toute la gamme de pH étudiée. Cette affinité d'adsorption peut être expliquée par les forces d'attractions électrostatiques élevées entre les charges positives des colorants et les charges négatives de l'adsorbant.



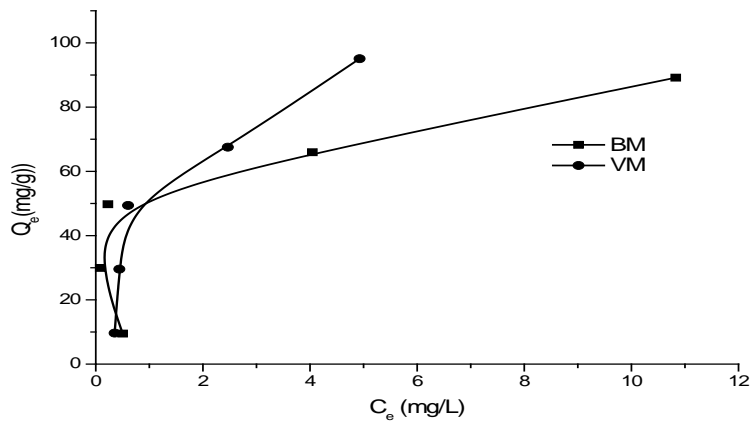
## Chapitre 5 Résultats et Discussion



**Figure 5.7.** Influence du pH sur le rendement d'élimination de VM et BM.  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ;  $V = 20 \text{ mL}$ ;  $t = 15 \text{ min}$ ; masse de l'adsorbant = 20 mg; température ambiante.

### 5.3.3.4 Influence de la concentration initiale du colorant

La concentration en colorant est un facteur très important pour une adsorption efficace. La figure 5.8 représente les isothermes d'adsorption des colorants VM et BM.



**Figure 5.8:** Influence de la concentration initiale de VM et BM sur la quantité adsorbée.  $m_{\text{ads}} = 20 \text{ mg}$ ;  $V = 20 \text{ mL}$ ;  $t = 15 \text{ min}$ ; température ambiante.

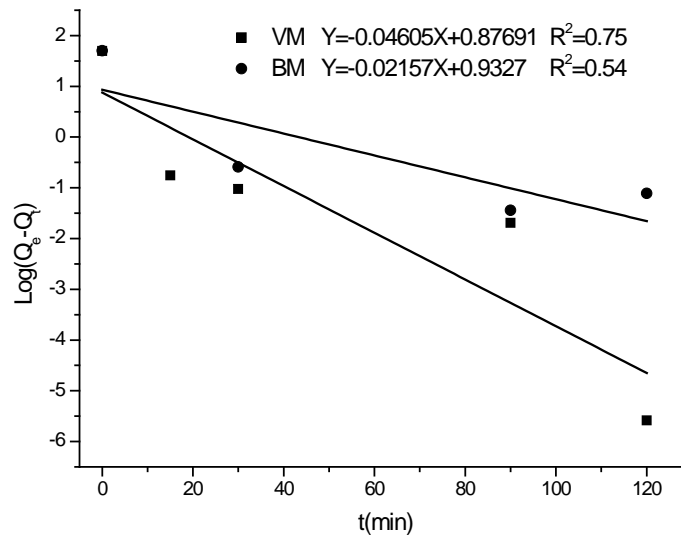
D'après cette figure, nous remarquons que la quantité adsorbée des colorants VM et BM augmente jusqu'à atteindre des quantités adsorbées de 95,09 mg/g et 89,17 mg/g pour VM et BM, respectivement.

## Chapitre 5 Résultats et Discussion

La figure montre aussi que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type L en indiquant que l'adsorption du solvant est faible et que les molécules des colorants sont orientées horizontalement. Ceci montre aussi que l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

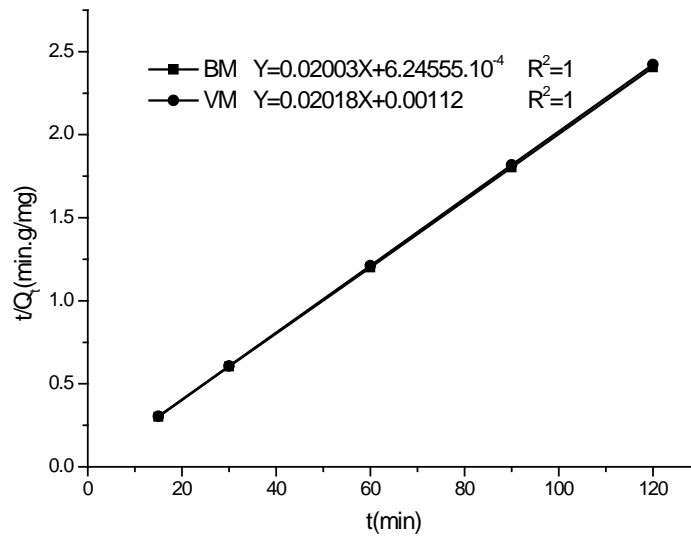
### 5.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide peut être expliqué par la modélisation de la cinétique d'adsorption. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Les modèles linéaires des cinétiques sont représentés sur les figures 5.9 et 5.10, et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées sont donnés dans le tableau 5.1.



**Figure 5.9:** Représentation graphique de la cinétique de pseudo premier ordre

## Chapitre 5 Résultats et Discussion



**Figure 5.10 :** Représentation graphique de la cinétique de pseudo second ordre.

**Tableau 5.1 :** Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'élimination du VM et BM.

Colorant	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
	$Q_e$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$Q_e$ (mg/g)	$K_2$ g/mg.min	$R^2$
VM	7.532	0.04605	0.75	49.554	18.0178	1
BM	8.564	0.02157	0.54	49.925	32.0708	1

D'après les résultats obtenus, c'est le modèle de pseudo second ordre qui est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des deux colorants, comme en atteste les coefficients de corrélation ( $R^2=1$ ). De même, les quantités maximales de colorant adsorbé ( $Q_e$ ) calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles qui ont été déterminées expérimentalement, ce que justifie encore que les cinétiques d'adsorption des colorants par la bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont de pseudo second ordre.

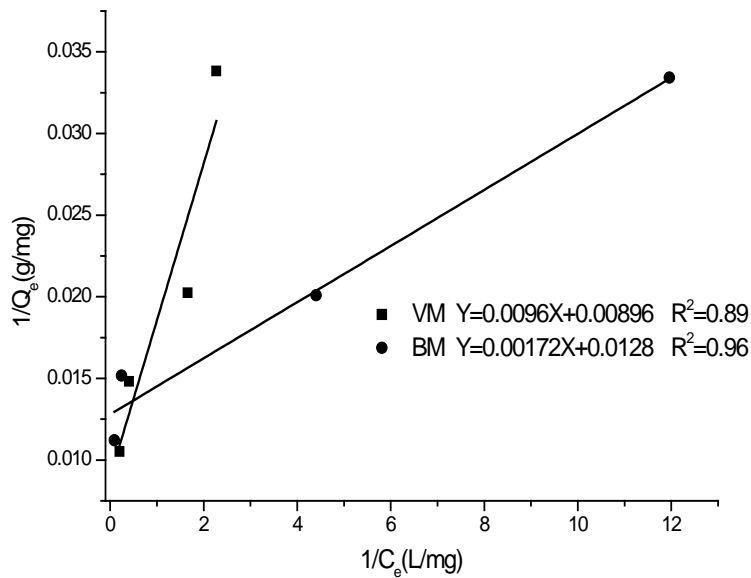
Ce modèle de pseudo second ordre permet de décrire une cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

## Chapitre 5 Résultats et Discussion

### 5.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich, mais aussi pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption, on peut utiliser le modèle de Temkin l'ensemble de leur équation ainsi que leur linéarisation sont dictés dans le chapitre 2.

Les modèles linéaires des isothermes sont représentés sur les figures (5.11-13), et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées sont donnés dans le tableau (5.2).



**Figure 5.11:** Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir pour les deux colorants.

# Chapitre 5 Résultats et Discussion

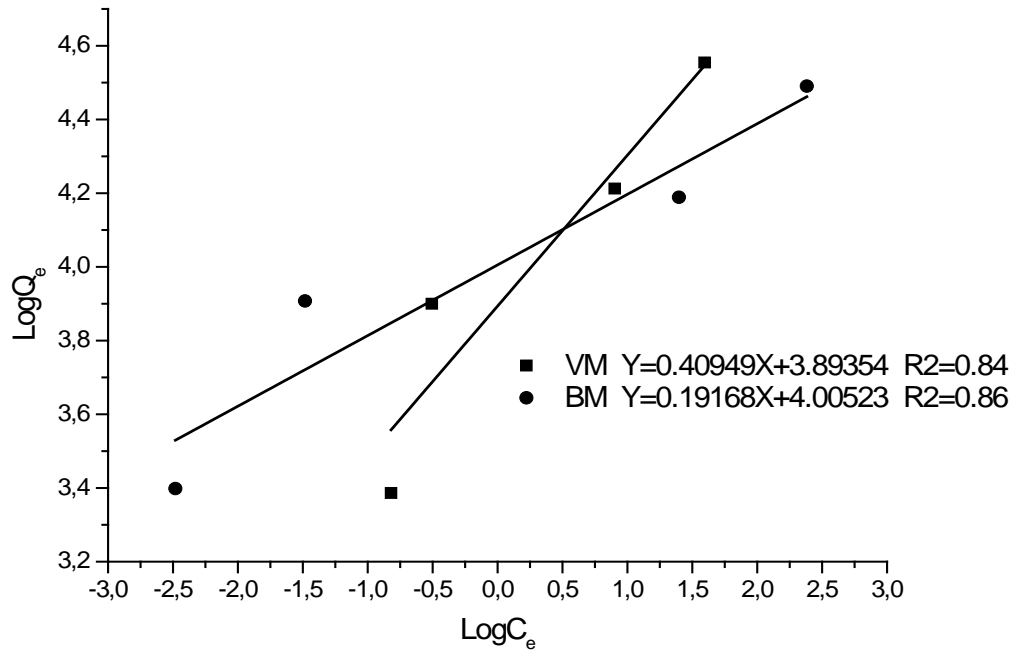


Figure 5.12 : Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich pour les deux colorants.

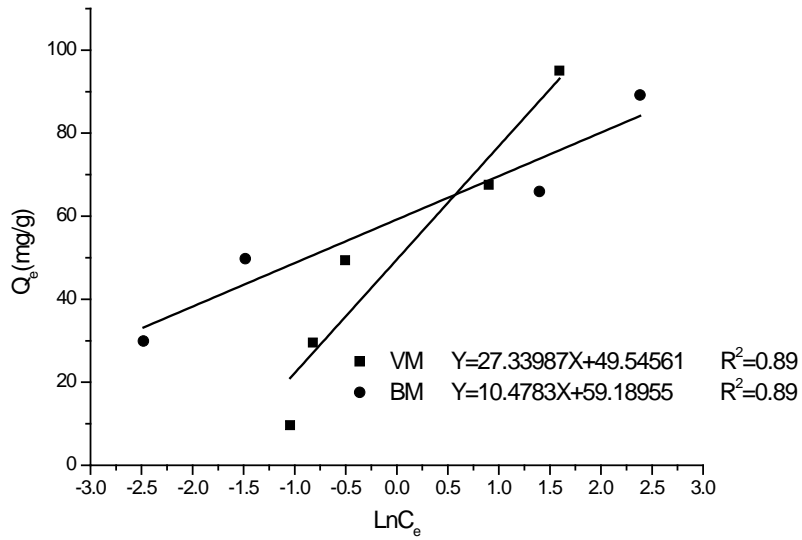


Figure 5.13: Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Temkin pour les deux colorants.

## Chapitre 5 Résultats et Discussion

**Tableau 5. 2 :** Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour VM et BM.

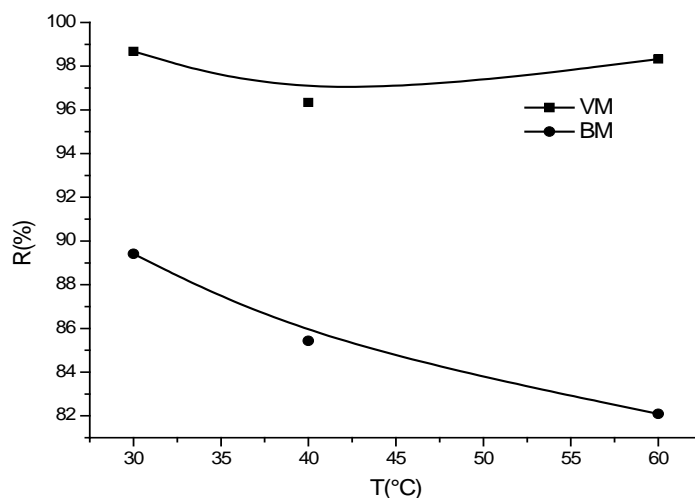
Colorant Modèle	VM			BM		
	Langmuir	$K_L$ (l/mg)	$Q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_L$ (l/mg)	$Q_m$ (mg/g)
0.93333		111.607	0.89	7.44158	78.125	0.96
Freundlich	$K_F$ (l/g)	1/n	$R^2$	$K_F$ (l/g)	1/n	$R^2$
	7826	0.40949	0.84	10121.15	0.19168	0.86
Temkin	$K_T$ (l/mg)	$\Delta Q$ (KJ/mol)	$R^2$	$K_T$ (l/mg)	$\Delta Q$ (KJ/mol)	$R^2$
	6.1239	8.472	0.89	283.94	20.73	0.89

Les valeurs des coefficients de corrélation permettent d'estimer la concordance entre les données expérimentales et les données modélisées selon chaque modèle. Ainsi, on remarque que le modèle de Langmuir décrit de façon générale le mieux les isothermes d'adsorption. Ceci suggère que l'adsorption des deux colorants par la bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se fait en monocouche.

Le modèle de Langmuir suppose également que l'adsorbant présente un nombre constant de sites d'adsorption et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Ceci signifie qu'une fois la molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site, une valeur de saturation est donc atteinte au delà de laquelle aucun type d'adsorption ne peut avoir lieu.

### 5.4. Etude thermodynamique

Dans l'utilisation pratique d'une méthode d'adsorption, les valeurs d'énergies et d'entropie doivent être prises en considération pour déterminer quel processus se produira spontanément. L'étude thermodynamique du VM et BM par bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a été étudiée à différentes températures (30,40 et 60 °C). Les résultats sont représentés sur la figure 5.14.



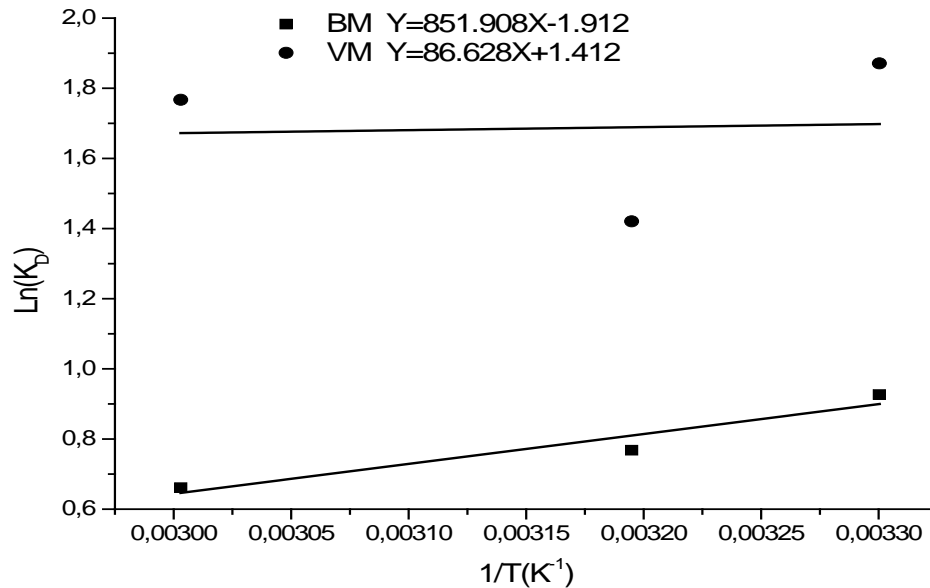
**Figure 5.14 :** Influence de la température sur le rendement d'élimination du VM et BM.

D'après la figure 5.14, l'augmentation de la température entraîne une diminution du rendement d'élimination du colorant BM. Cette diminution d'adsorption signifie que le processus d'adsorption du colorant par la bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est exothermique. La même figure montre aussi que la température n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du VM, ceci peut être expliqué par la stabilité du colorant dans cette gamme de température.

### 5.4. 1. Paramètres thermodynamiques

Le tracé des droites  $\text{Ln}(K_d) = f(1/T)$  (figure 5.15) permet d'obtenir les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (pente de la droite) et de  $\Delta S^\circ$  (ordonnée à l'origine). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.3.

## Chapitre 5 Résultats et Discussion



**Figure 5.15 :** Variation de  $\text{Ln}(K_d)$  en fonction de  $(1/T)$  pour VM et BM.

**Tableau 5.3.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM et BM par bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Paramètre Colorant	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)	$\Delta G^\circ$ (J/mol)		
			T= 303K	T=313K	T=333K
VM	-720.225	11.739	-4277.142	-4394.532	-4629.312
BM	-7082.76	-15.896	-2266.272	-2107.312	-1789.392

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption des deux colorants par bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont plus négatives dans le cas de colorant VM, ce qui indique un processus d'adsorption plus facile.

Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  indiquent que le processus d'adsorption est exothermique. Ainsi que la valeur de  $\Delta H^\circ$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. L'adsorption de type physique est caractérisé par des chaleurs d'adsorption  $<20\text{KJ/mol}$  alors que  $\Delta H^\circ > 83\text{KJ/mol}$  caractérise l'adsorption chimique. Sur cette base, le



## Chapitre 5 Résultats et Discussion

---

processus d'adsorption des deux colorants sur la bentonite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est qualifié de processus physique.

Un processus spontané va dans le sens d'une augmentation du désordre, et la variation totale de l'entropie du système  $\Delta S^\circ$ , doit être positive ou nulle. Dans le cas du VM, la variation d'entropie est positive. Ceci suggère que l'adsorption engendre une augmentation de l'ordre et que les molécules du colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles de la phase liquide. Dans le cas du BM, la variation d'entropie est négative ce qui montre la diminution de l'ordre des molécules.

# *Conclusion générale*

### Conclusion Générale

Cette étude avait pour objectif principal de préparer et appliquer d'un adsorbant de type bentonite commerciale modifiée par l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans l'adsorption de certains micropolluants organiques tels que les colorants industriels qui sont susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles.

La caractérisation de l'adsorbant par diffraction des rayons X montre la présence de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et les phases minéralogiques de l'argile : montmorillonite, illite, kaolinite, quartz et calcite.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le processus d'adsorption est très rapide, la quantité adsorbée augmente avec le temps. L'équilibre est atteint au bout de 15 min pour les deux colorants. L'adsorbant présente un meilleur rendement d'élimination pour les deux colorants, il est de l'ordre de 99%.

Les isothermes d'adsorption de l'élimination des deux colorants par l'adsorbant bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sont de type L, d'après la classification de Giles et al, en indiquant que les molécules des colorants sont orientées horizontalement sur la surface de l'adsorbant. Ceci montre aussi que l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

A partir des régressions linéaires des tests de la cinétique d'adsorption (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre), on peut conclure que l'adsorption des deux colorants sur notre adsorbant est beaucoup mieux représentée par une cinétique de pseudo-deuxième ordre et cela apparaît clairement sur les valeurs de corrélation  $R^2$ .

La modélisation du phénomène d'adsorption selon les trois modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin a été aussi étudiée. En se basant sur les coefficients de corrélation  $R^2$  relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption, nous avons remarqué que le processus d'adsorption des colorants sur l'adsorbant préparé suit le modèle de Langmuir.

Le pH n'affecte pas le rendement d'adsorption des deux colorants. L'adsorption est favorisée par la diminution de la température dans le cas de BM, par contre elle n'a pas d'effet significatif sur l'adsorption du VM.

## Conclusion Générale

---

L'étude thermodynamique a révélé que les grandeurs de l'enthalpie sont de signes négatifs, ce qui confirme que l'adsorption des deux colorants est une adsorption physique et exothermique. L'enthalpie libre (énergie de Gibbs) étant négative ce qui affirme la spontanéité du processus d'adsorption. La variation d'entropie est positive dans le cas du colorant Vert Malachite, ceci suggère que les molécules du colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles de la phase liquide. Dans le cas du Bleu de Méthylène, la variation d'entropie est négative ce qui montre la diminution de l'ordre des molécules.

*Références  
Bibliographique*

### Références bibliographique

- [1] M. Zine Belhadj, « Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda », thèse de doctorat, Université de Mohamed Khider Biskra (2017).
- [2] M.Kankou, « Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie », thèse de doctorat, Université de Limoge (2004).
- [3] S. Hammani, « 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).
- [4] S. Boutemedjet, « Evaluation des écorces d'eucalyptus comme sorbant non conventionnel et à faible coût pour l'enlèvement du vert de malachite à partir de solutions aqueuses : Effet des irradiations ultrasonores de haute fréquence », thèse de doctorat, Université Badjimokhtar-Annaba (2012).
- [5] S. De Reguardati, W. Barthe, « Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques », P 13.
- [6] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, « Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution », *Spectrochimica Acta Part A* 64, 693–697, (2006).
- [7] O. Moumeni, « Traitement Sonochimique des Eaux Contaminées par le Vert de Malachite », mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2013).
- [8] W. Lemlekchi, « Élimination de pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation », thèse de doctorat, université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2010).
- [9] F.Z. Saidi, « Élimination de bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. », mémoire de magister, Université Abou Bakr Bekaid Tlemcen, (2013).
- [10] M. Dore, « Chimie des oxydants et traitement des eaux ». Edition paris, 1989.
- [11] Y. Bentahar, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2016).
- [12] J. Robert, Ph. Baptista, D. March « The Chemistry and Manufacture of Vat Dyes By », 15, (2009).

## Références bibliographique

---

- [13] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Thèse de doctorat,(2010).
- [14] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev, « Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. », *Spectrochimica Acta Part A* ,Vol 64 , 693–697, (2006) .
- [15] J. Cenens, R. A. Schoonheydt ,« Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite,laponite b, and barasym in aqueous suspension. », *Clays and Clay Minerals* Vol 36, 214-224,( 1988).
- [16]N.Boukaous, «Extraction du colorant noir bleu naphthol et du médicament ibuprofène en milieu aqueux par membrane liquide émulsionnée», mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar d'Annaba, (2014).
- [17] T. M. Wilson, « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. ». *American Journal of Physiology* ,Vol 19 , 647-670, ( 1907).
- [18] K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction ». *Journal of Hazardous Materials B*,Vol 84, 57–71 ,(2001).
- [19]Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad,« Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. » ,A review; *Journal of Hazardous Materials*, Vol 177, 70–80.( 2010).
- [20] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman; «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste», *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 53–60.
- [21] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam, « Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. », *Journal of Quantum Information Science* Vol11 , 69-72 , (2011).
- [22] E.Z.Guivacrch, «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [23]D.Nguemalieu,Kouetcha,« Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique,synthèse et caractérisation »,thèse de doctorat, l'Université d'Orléans,(2017).

## Références bibliographique

---

- [24] N. Bouchelkia, «Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », mémoire de magister, université Amira Bejaia, (2015).
- [25] N. Bougdah, «étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite», thèse de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [26] J. Reungoot, «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithe et oxydation par l'ozone, application au traitement d'effluents aqueux industriels», thèse de doctorat, université Toulouse.
- [27] H. Le Pape, «Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion », Thèse de Doctorat, université de Limoges France, (2003).
- [28] N. Bougdah, «Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels», Thèse de doctorat, université du 20 Août 1955-Skikda, (2016).
- [29] S. Mouaziz, «Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium-application à l'adsorption de bleu de méthylène», mémoire de master, université de Tlemcen, (2012).
- [30] Y. S. Ho, G. McKay, «Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood». *Trans IChem E, part B* 76:183-191 (1998).
- [31] N. Yahiaoui, «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium hydroxide à partir de charbon actif », mémoire de magister, université Mouloud Mamari, Tizi-Ouzou, (2012).
- [32] B. Fouzia, «Etude expérimentale de l'effet de l'adsorption 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 métaux naturels », thèse de doctorat, université Mentouri de Constantine, (2006).
- [33] M. Mekraoui, « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo-dégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau », Thèse de doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat (2001).
- [34] R. Desjardins, « Le traitement des eaux », 2ème édition, Revue améliorée. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [35] Yu B, Zhang Y, Alkashyab, S. Kenneth I, Donis M., the removal of heavy metal from aqueous solution by sawdust adsorption- removal of copper, *J. Hazardous material*, 2000, B80, P.30-42.



## Références bibliographique

---

- [36] Weber W.J.Meginley R-M, E.katz.«Sorption phenomena in effect on contaminant transport, water: Research», 25, p.499-528, (1991).
- [37] H. Boulkrah, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants», mémoire de magister, Université, 20 aout 55 Skikda (2007)
- [38] V.Lenoble, « Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants», thèse doctorat de limoge,(2008).
- [39] Brunauer, « The adsorption of gases and vapours », Oxford university press (1944).
- [40] S. Langeren., «—About the theory of so-called adsorption of soluble substances||Handlinger», Vol. 24, 1-39, (1898).
- [41] Y.S. Ho; G. McKay., « Kinetic model for lead (II) sorption onto peat||Adsorp». Sci.Technol, 16, 1-39, (1998).
- [42] Y.S. Ho, «Second order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non linear methods». Water. Res.40, 119-125, (2006).
- [43]C. Meziti, « Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile», mémoire de magister, Université, Abderrahmane mira de Bejaia (2009).
- [44] S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau, « Les argiles », Edition SEPTIMAPari (1989).
- [45] S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I », Edition Masson et INRA Paris (1982).
- [46]M.Boumlik , « Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région bechar » Mémoire de magister, Université, Mohamed Boudiaf, ORAN (2016).
- [47]Nevilajozja. « Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne », thèse de doctorat, Université d'orléance (2003).
- [48] S.Caillère. « Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature ». EditionMasson.(1982).
- [49] G .Besson,A. Decarreau, A.Manceau, J.Sanz and H.Suquet , « Organisationinterne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie », Paris(1990). .
- [50]H.Chambley, «Clay sedimentology»,EditionSpringer,Verlag(1989).
- [51] S. Mouaziz. « Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bisimidazolium –Application à l'adsorption du bleu Telon », mémoire de Master, Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen, Algérie, (2012).

## Références bibliographique

---

- [52]N.Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », thèse doctorat, Agadir, (2008)
- [53]L. Amirouche, « 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).
- [54]G.B.Krishna, S.G Susmita. , « Adsorption of a few heavymetals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review », Advances in Colloid and Interface, V. 740, 114-131, (2008).
- [55] S.Aliouche., « Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux », mémoire de magister, Université Mentouri, constantine, Algérie, (2007).
- [56] K.Benyounes, A.Benchabane.,A. Mellak, « Caractérisation rhéologique de la bentonite de Maghnia en suspension aqueuse sans et avec additifs anioniques », 57/ 51-57,( 2010).
- [57] H. Boulkrah, « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », mémoire de Magister, Université du 20 août 1955-Skikda, Algérie, (2008).
- [58] F.Alili,M .Berkane, « Optimisation du procédé de modification de la bentonite sodique par le chitosane »mémoire de master ,Université de Abderrahmane Mira- Bejaia ,(2014) .
- [59] M.Ghaedi, H.Hossainian, M.Montazerozohori, A.Shokrollahi, F.Shojaipour, « A novel acornbased adsorbent for the removal of brilliant green »,Desalination 218,226-233 (2011).

# Liste des figures

<b>Figure 2.1</b> : Mécanisme d'adsorption.....	18
<b>Figure 2.2</b> : Classe des isothermes d'après Gilles et all.....	21
<b>Figure 2.3</b> : Modèle d'adsorption de Langmuir.....	23
<b>Figure 2.4</b> : Modèle d'adsorption de Freundlich.....	25
<b>Figure 3.1</b> : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium ainsi que leur agencement en couches.....	30
<b>Figure 3.2</b> : Structure de la montmorillonite.....	32
<b>Figure 4.1</b> : Préparation de l'adsorbant.....	38
<b>Figure 4.2</b> : Structure chimique du Bleu de méthylène.....	39
<b>Figure 4.3</b> : Structure chimique de Vert malachite.....	39
<b>Figure 5.1</b> : Diffactogramme de l'adsorbant bentonite/ $Fe_2O_3$ .....	42
<b>Figure 5.2</b> : Spectre d'adsorption UV/Visible du Vert Malachite.....	43
<b>Figure 5.3</b> : Spectre d'adsorption UV/Visible du Bleu de méthylène.....	43
<b>Figure 5.4</b> : Courbe d'étalonnage des colorants.....	44
<b>Figure 5.5</b> : Influence du temps de contact sur le rendement d'élimination de VM et BM par bentonite $Fe_2O_3$ .....	45
<b>Figure 5.6</b> : Influence de la masse de bentonite/ $Fe_2O_3$ sur le rendement d'élimination de VM et BM.....	46
<b>Figure 5.7</b> : Influence du pH sur le rendement d'élimination de VM et BM.....	46
<b>Figure 5.8</b> : Influence de la concentration initiale de VM et BM sur la qualité adsorbée.....	47
<b>Figure 5.9</b> : Représentation graphique de la cinétique de pseudo premier ordre.....	48

<b>Figure 5.10</b> : Représentation graphique de la cinétique de pseudo second ordre.....	49
<b>Figure 5.11</b> : Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir pour les deux colorants.....	49
<b>Figure 5.12</b> : Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich pour les deux colorants.....	51
<b>Figure 5.13</b> : Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Temkin pour les deux colorants.....	52
<b>Figure 5.14</b> : Influence de la température sur le rendement d'élimination du VM et BM.....	53
<b>Figure 5.15</b> : Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour VM et BM.....	54

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Principaux groupes chromophores et autochromes.....	04
<b>Tableau 1.2</b> : Classification chimique des colorants.....	07
<b>Tableau 2.1</b> : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	16
<b>Tableau 4.1</b> : Propriétés physico-chimiques du colorant bleu de méthylène.....	39
<b>Tableau 5.1</b> : Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'élimination du VM et BM.....	50
<b>Tableau 5.2</b> : Valeurs des constantes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour VM et BM.....	52
<b>Tableau 5.3</b> : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du VM et BM par bentonite/ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	54

## Listes des symboles et Abréviation

<b>A</b>	:Absorbance
<b>BM</b>	:Bleu de méthylène
<b>CEC</b>	: Capacité d'échange cationique
<b>C<sub>e</sub></b>	: Concentration du soluté à l'équilibre
<b>C<sub>i</sub></b>	: Concentration initiale de soluté
<b>d<sub>hkl</sub></b>	: Distance entre 2 plans d'indice de Miller
<b>DRX</b>	:Diffraction des rayons X
<b>I</b>	: Faisceau transmis
<b>I<sub>0</sub></b>	: Faisceau incident
<b>K<sub>0</sub></b>	:Constante d'équilibre
<b>K<sub>L</sub></b>	:Constante de Langmuir
<b>m</b>	:masse d'adsorbant en gramme
<b>n</b>	: Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface
<b>q<sub>m</sub></b>	:Quantité maximale de l'adsorbat
<b>Q</b>	: Quantité à l'équilibre
<b>e</b>	: temps de contact (min)
<b>t</b>	: Température absolue (K)
<b>T</b>	:Ultra violet visible
<b>UV_VIS</b>	: volume du soluté
<b>VM</b>	: Vert de malachite

- $\Delta G$**  : L'enthalpie libre
- $\Delta H$**  : L'enthalpie
- $\Delta S$**  : L'entropie libre
- $\Delta Q$**  : Variation d'énergie d'adsorption en (J/mol)
- $\lambda$**  : Longueur d'onde du rayonnement incident Å
- $\theta$**  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant
- $\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire