

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



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

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**L'ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE
METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE**

Présenté par :

GUESMIA SOUAD

Devant le jury composé de :

Président : Dr.BENDJAOAHODOU CHAWKI

Encadreur : Mr. FADHAL AMMAR

Examineur : Mr. CHEBBI RACHID

Promotion Juin 2015

DEDICACE

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 fierte d'avoir des tels parents.

A mes chères sœurs Sabrina, Samah, Hananne, Toma, et leurs enfants et mes chers frères Sohaibe, Djellale et Khaled.

A tous mes amis et mes collègues, surtout mes amies G.Linda, A.Amina et K.Nassim.

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

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

REMERCIEMENT

Le présent travail a été effectué à l'université de Biskra, faculté de technologie département de Chimie Industrielle.

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant pour m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

J'aimerai, tous d'abord, exprimer à Monsieur FADHAL AMMAR ma profonde gratitude de m'avoir dirigé dans mes recherches, pour tout son support et les orientations durant toute la réalisation de ce mémoire par ses conseils qui m'ont appris la patience.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur CHEBBI RACHID Pour l'honneur qu'il me fait de présider mon jury de soutenance.

Mes remerciements vont également à tous les membres de jury, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce modeste travail, Messieurs le Docteur BENDJAOAHODOU CHAWKI.

Mes remerciements les plus sincères aussi pour tous les enseignants de mon département pour leur patience et leurs efforts au cours de ma formation de master. Surtout Messieurs LAIADI DJEMOUI pour leurs aides.

Je ne saurais oublier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont prodigué leurs Encouragements et m'ont offert leurs soutiens.

Liste des tableaux

Tableau I.1	: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	06
Tableau II.1	: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante.....	20
Tableau II.2	: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants...	25
Tableau III.1	: Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	29
Tableau III.2	: Caractéristiques physico-chimiques du Chrome (III).....	29
Tableau III.3	: Caractéristiques physico – chimiques des bentonites testées (Seghairi,1998).....	34
Tableau III.4	: Les conditions opératoires de colorant BM et Cr (III) testé Pour le travail expérimental.....	36
Tableau III.5	: Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique.....	37
Tableau III.6	: résultats de l'analyse par rayon X.....	39
Tableau III.7	: Coefficients de corrélation et paramètres des modèles Langmuir et Freundlich Temkin pour l'adsorption du BM.....	48
Tableau III.8	: Valeurs des constantes de vitesse de l'adsorption de BM de pseudo premier et second ordre et coefficients de corrélation.....	50
Tableau III.9	: Coefficients de corrélation et paramètres des modèles Langmuir et Freundlich Temkin pour l'adsorption du Cr (III).....	57
Tableau III.10	: Valeurs des constantes de vitesse de l'adsorption de Cr (III) de pseudo premier et second ordre et coefficients de corrélation.....	58

Liste des figures

Figure I.1	: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	03
Figure I.2	: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	07
Figure I.3	: Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	09
Figure I.4	: Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	13
Figure I.5	: La bentonite de Maghnia	16
Figure I.6	: Structure de la montmorillonite.....	17
Figure II.1	: Formule chimique d'azoïque.....	20
Figure II.2	: Formule chimique de l'antraquinone.....	21
Figure II.3	: Formule chimique d'indigoïdes.....	21
Figure II.4	: Formule développée du Bleu Capri.....	22
Figure II.5	: Formule développée du rouge Congo.....	22
Figure II.6	: Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères 1:2..	23
Figure II.7	: Structure chimique du bleu de méthylène.....	27
Figure II.8	: Structure octaédrique du complexe de chrome selon Werner.....	27
Figure III.1	: Spectrophotomètre UV Visible.....	31
Figure III.2	: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.....	31
Figure III.3	: Spectrophotomètre à absorption atomique.....	32
Figure III.4	: Courbe d'étalonnage du Chrome (III) testé.....	33

Figure III.5	: Agitateurs (J'ar teste) pour différentes concentrations.....	34
Figure III.6	: Spectre infrarouge de la bentonite sodique.....	37
Figure III.7	: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée après l'adsorption du BM.....	38
Figure III.8	: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée après l'adsorption du Cr (III).....	39
Figure III.9	: Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé.....	40
Figure III.10	: Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé après l'adsorption du BM.....	40
Figure III.11	: Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé après l'adsorption du Cr(III).....	41
Figure III.12	: L'effet de la concentration initiale du colorant de bleu de méthylène sur Performance d'adsorption.....	42
Figure III.13	: L'effet de la masse de l'adsorbant de BM sur la performance d'adsorption.....	43
Figure III.14	: Influence du pH sur l'adsorption du colorant de bleu méthylène....	44
Figure III.15	: Effet de la vitesse d'agitation ($v=50\text{tr/min}$) de BM sur la quantité adsorbé.....	45
Figure III.16	: Effet de la vitesse d'agitation ($v=150\text{tr/min}$) de BM sur la quantité adsorbé.....	45
Figure III.17	: Effet de la vitesse d'agitation ($v=250\text{tr/min}$) de BM sur la quantité adsorbé.....	46
Figure III.18	: Effet de la différente vitesse d'agitation de BM sur la quantité adsorbé.....	46
Figure III.19	: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Freundlich.....	47

Figure III.20	: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Langmuir.....	48
Figure III.21	: Isotherme de l'adsorption de BM par l'équation de Temkin.....	48
Figure III.22	: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du BM sur la bentonite.....	49
Figure III.23	: Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du BM sur la bentonite.....	50
Figure III.24	: L'effet de la concentration initiale du Cr (III) sur la performance d'adsorption.....	51
Figure III.25	: L'effet de la masse de l'adsorbant du Cr (III) sur la performance d'adsorption.....	51
Figure III.26	: Influence du pH sur l'adsorption du colorant de Cr (III).....	52
Figure III.27	: Effet de la vitesse d'agitation ($v=50\text{tr/min}$) de Cr (III) sur la quantité adsorbé.....	53
Figure III.28	: Effet de la vitesse d'agitation ($v=150\text{tr/min}$) de Cr (III) sur la quantité adsorbé.....	54
Figure III.29	: Effet de la vitesse d'agitation ($v=250\text{tr/min}$) de Cr (III) sur la quantité adsorbé.....	54
Figure III.30	: Effet de la différente vitesse d'agitation de Cr(III) sur la quantité adsorbé.....	55
Figure III.31	: Isotherme de l'adsorption de Cr (III) par l'équation de Freundlich..	56
Figure III.32	: Isotherme de l'adsorption de Cr (III) par l'équation de Langmuir...	56
Figure III.33	: Isotherme de l'adsorption de Cr (III) par l'équation de Temkin.....	57
Figure III.34	: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre du Cr(III) sur La bentonite.....	58

Nomenclature

<u><i>Symbole</i></u>	<u><i>Signification</i></u>	<u><i>Unité</i></u>
Na	Le nombre de moles adsorbées	[Sans unité]
q _e	Quantité adsorbée par gramme du solide	[mg/g]
q _m	Capacité de rétention mono moléculaire	[mg/g]
b	la constante de Langmuir.	[Sans unité]
C _e	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption	[mg/l]
R _L	le facteur de séparation	[Sans unité]
K _L	la constante de Langmuir	[l/mg]
C ₀	Concentration initiale	[mg/l]
T	Température	[°C]
R	constante des gaz parfaits	[J/mol K]
A	constante de l'isotherme de Temkin	[L/g]
B	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	[J/mol]
b _T	fonction de la chaleur d'adsorption.	[Sans unité]
q _t	Capacité adsorbée au temps	[mg/g]
K _B	Constante de B.E.T	[Sans unité]
C	concentration au temps	[mg/l]
M	La masse Molaire	[g/mole]
m	Masse de l'adsorbant	[g]
V	Volume de la solution	[L]
R	Rendement	[%]

v	vitesse d'agitation	[tr/min]
R^2	coefficient de corrélation	[Sans unité]
d	Distance réticulaire	[Å°]
θ	angle de diffraction	/
ν	Nombre d'onde	[cm ⁻¹]
BM	Bleu de Méthylène	/
Cr (III)	Chrome (III)	/
Na Cl	Chlorure de sodium	/
Na OH	Hydroxyde de sodium	/
H Cl	Acide de Chlorohydrique	/

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la rétention du bleu de méthylène (BM) et Chrome (III) par la bentonite, les effets des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du BM et Cr (III) sur bentonite. L'augmentation de la concentration du BM entraîne un accroissement de l'adsorption. L'augmentation du rendement d'adsorption puis une diminution progressive avec l'augmentation de la teneur initiale en Cr (III). L'efficacité d'adsorption du BM augmente avec l'augmentation de la masse de bentonite. Le taux d'adsorption du Cr (III) Augmente à mesure que la masse de la bentonite augmente. La cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale atteint Après 10 min d'adsorption. Les conditions optimales ont été trouvées à un pH de 6 et 5 pour Cr (III) et bleu de méthylène.

Les isothermes d'équilibre de Langmuir, Freundlich et Tamkin, ont été utilisés pour décrire l'adsorption de Cr (III) et bleu de méthylène, le modèle de Langmuir à un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich.

Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du Cr (III) et bleu de méthylène. Les résultats ont indiqué que le pseudo second ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption.

Mots clés : colorants - adsorption - argile - bentonite de Mghenia -chrome - bleu de méthylène.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية احتجاز الصبغ الأزرق الميثيلين (BM) والكروم (Cr III) بواسطة البنتونيت، وتأثير بعض العوامل التجريبية على امدصاص (BM) والكروم (Cr III) بواسطة البنتونيت التي تمت دراستها ومناقشتها. زيادة تركيز المادة الممتزة (BM) يؤدي إلى زيادة في عملية الامدصاص . زيادة في كفاءة الامدصاص وانخفاض تدريجي مع زيادة المحتوى الأولي للكروم (Cr III) ، كفاءة امدصاص الازرق الميثيلين (BM) تزيد مع زيادة كتلة البنتونيت. الكروم (Cr III) يزيد بمقدار كلما زادت كتلة البنتونيت. التجارب الحركية بينت أن الامدصاص سريع و ذو كفاءة عالية عند بلوغ 10 دقائق من الامدصاص. تم العثور على الشروط المثلى في درجة الحموضة 6 و 5 لأزرق الميثيلين و الكروم.

توازن ايزوتارم لونجمير، فروندليتش و طمكين ، استخدم لوصف الامدصاص في الكروم (Cr III) والازرق الميثيلين (BM)، ونموذج لونجمير هو أحسن معامل ارتباط أفضل من نموذج فروندليتش.

النماذج الحركية للأنظمة (pseudo premier ordre, pseudo second ordre) استخدمت لتحليل البيانات التي تم الحصول عليها في امدصاص الكروم (Cr III) والازرق الميثيلين (BM) .

الكلمات المفتاحية : الملون - الامدصاص - الطين - بنتونيت مغنية - الكروم - الازرق الميثيلين .

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
CHAPITRE 1 : Généralité sur l'adsorption	
I.1. Introduction.....	03
I.2.Historique	04
I.3.Définition de l'adsorption.....	04
I.4.Nature de l'adsorption	05
I.4.1.Physisorption.....	05
I.4.2.Chimisorption	05
I.5.Mécanismes d'adsorption	06
I.6.Les facteurs influençant l'adsorption.....	07
I.7.Isothermes d'adsorption.....	07
I.7.1.Classification des isothermes d'adsorption.....	08
I.7.2.Modélisation des isothermes d'adsorption.....	10
I.7.2.1.Modèle de Langmuir.....	10
I.7.2.2.Modèle de Freundlich.....	11
I.7.2.3.Isotherme de Temkin.....	11
I.7.2.4.Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller).....	12
I.8.La Cinétique d'adsorption.....	13
I.9.Domaine d'application de l'adsorption.....	14
I.10.Les adsorbants.....	14

I.10.1.Les argile.....	16
I.10.1.1.Les Bentonites.....	16
I.11.conclusion	18
CHAPITRE II : Les colorants	
II.1.Introduction.....	19
II.2.Revue bibliographique sur les colorants	19
II.3.Définition des colorants.....	19
II.4.Classification des colorants.....	20
II.4.1.Classification chimique des colorants.....	20
II.4.1.1.Colorants azoïques.....	20
II.4.1.2.Colorants anthraquinoniques.....	21
II.4.1.3.Colorants indigoïdes.....	21
II.4.2.Classification tinctoriale	21
II.4.2.1.Colorants basiques ou cationiques	22
II.4.2.2.Colorants acides ou anioniques.....	22
II.4.2.3.Colorants à complexe métallique.....	23
II.4.2.4.Colorants réactifs.....	23
II.5.La toxicité des colorants.....	24
II.6.L'utilisation des colorants.....	24
II.7.Rôle des colorants.....	24
II.8.Traitement des colorants.....	25
II.8.1.Méthodes physiques.....	26

II.8.1.1.Filtration sur membrane.....	26
II.8.1.2.Adsorption des colorants.....	26
II.9.Bleu de méthylène.....	27
II.10.Chrome trivalent Cr (III).....	27
II.11.Conclusion.....	28
CHAPITRE III : Partie Expérimentale	
III.1.Introduction.....	28
III.2.Expérimentale	28
III.2.1.Matière premier.....	28
III.2.1.1.Bleu de méthylène	28
III.2.1.2.Chrome (III).....	29
III.2.2.Matériels utilises.....	29
III.2.3.Mode préparatoire.....	30
III.2.3.1.Préparation des solutions du colorant Bleu de méthylène.....	30
III.2.3.2.Préparation des solutions du colorant Chrome (III).....	32
III.3.L'adsorption du BM et Chrome (III).....	33
III.3.1.La bentonite de Maghnia.....	34
III.3.2.Optimisation de l'adsorption du colorant sur bentonite.....	34
III.3.2.1.Protocole de réalisation des expériences d'adsorption.....	34
III.4.Résultats et discussion.....	36
III.4.1.Les effet des paramètres physico-chimiques du bleu de méthylène.....	42

III.4.1.1.La concentration initiale sur la capacité d'adsorption.....	42
III.4.1.2.La masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption.....	42
III.4.1.3.Le pH sur la capacité d'adsorption.....	43
III.4.1.4.Cinétiques d'adsorption.....	44
III.4.1.4.1.Le temps d'agitation sur l'adsorption du colorant bleu méthylène.....	44
III.4.1.4.2.La vitesse d'agitation.....	46
III.4.1.5.Modélisation des isothermes d'adsorption du BM sur bentonite de Maghnia.....	47
III.4.1.6.Modélisation de la cinétique d'adsorption du BM sur bentonite.....	49
III.4.2.Les effet des paramètres physico-chimiques du chrome (III).....	50
III.4.2.1.La concentration initiale du colorant sur la performance d'adsorption.....	50
III.4.2.2.Effet de la masse de l'adsorbant sur la performance d'adsorption.....	51
III.4.2.3.Le pH sur l'adsorption du colorant de Cr (III).....	52
III.4.2.4.Cinétiques d'adsorption.....	52
III.4.2.4.1.Le temps d'agitation sur l'adsorption des ions Cr (III).....	52
III.4.2.5.Modélisation des isothermes d'adsorption des ions du Cr (III) sur bentonite de Maghnia.....	55
III.4.2.6.Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cr (III) sur bentonite.....	57
III.5.Conclusion.....	59
CONCLUSIONS GENERALE.....	60

Bibliographies..... 61

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Introduction Générale

Les procédés l'adsorption utilisant sont souvent une technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans eau sans être modifiés. Une solution alternative comporterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants l'alumine activée, les argiles (bentonites) qui furent les premiers adsorbants utilisés pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides [1].

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que : le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable [2].

L'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de très nombreuses études. Les procédés utilisés : coagulation-floculation, traitement biologique, oxydation, adsorption sur matériaux adsorbants comme la bentonite, ou procédés membranaires se sont révélés efficaces, mais dans la plupart de la bentonite, très onéreux. Pour cela les recherches sont orientées, vers des rejets de faible volume vers des procédés de traitement de faible coût utilisant comme matériaux les argiles [3].

Ce travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre, consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications sont abordées particulièrement détaillées, les diverses étapes gouvernant le processus d'adsorption sont abordées ainsi que les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption sont présentes et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Le deuxième chapitre consacré sur pollution des colorants et leurs effets sur l'environnement.

Le dernier chapitre C'est l'influence des différentes paramètres sur l'adsorption du bleu de méthylène et chrome (III) par bentonite Maghenia telles que : la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, pH et vitesse d'agitation et validation les différents modèles des isotherme et cinétique d'adsorption.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



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

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

**L'ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE
METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE**

Présenté par :

GUESMIA SOUAD

Devant le jury composé de :

Président : Dr.BENDJAOAHODOU CHAWKI

Encadreur : Mr. FADHAL AMMAR

Examineur : Mr. CHEBBI RACHID

Promotion Juin 2015

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR
L'ADSORPTION

I.1.Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [4].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [5], comme montre la (figure I.1).

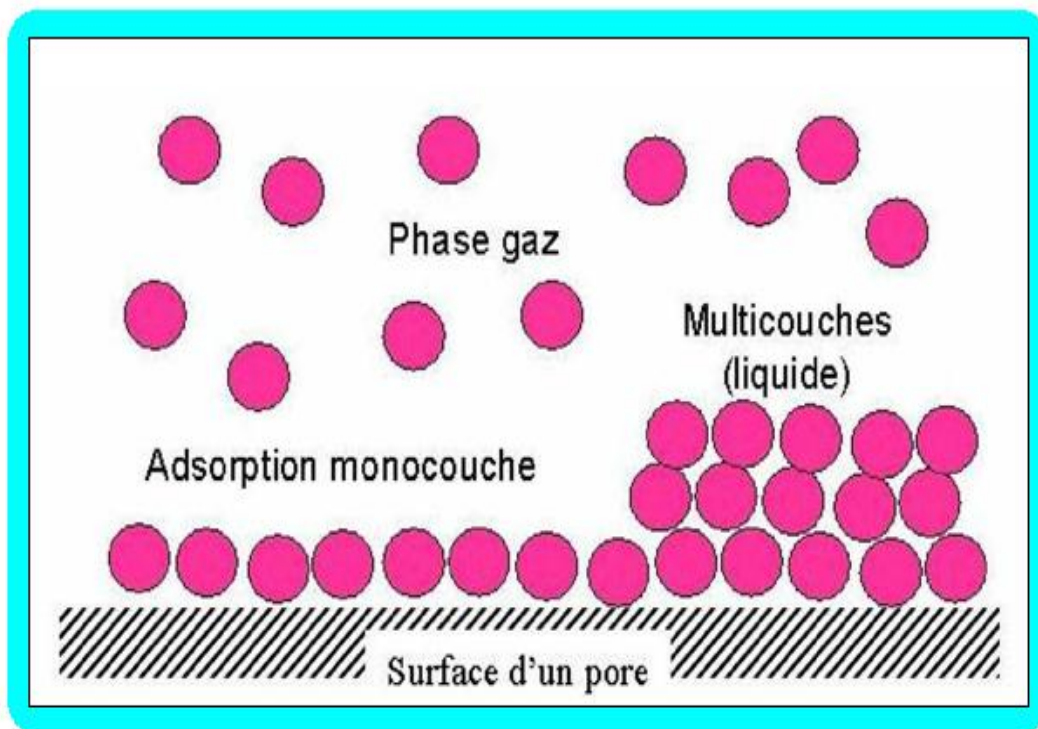


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [5].

I.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [6].

I.3. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) ;
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [6].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [7].
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [8].

I.4.Nature de l'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

I.4.1.Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [9].
- ✓ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [10].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [11].

I.4.2.Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- ✓ Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- ✓ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- ✓ La non-réversibilité ;
- ✓ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [9].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [10].

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [10].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.5.Mécanismes d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C-à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [12].

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

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

3-Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [11].

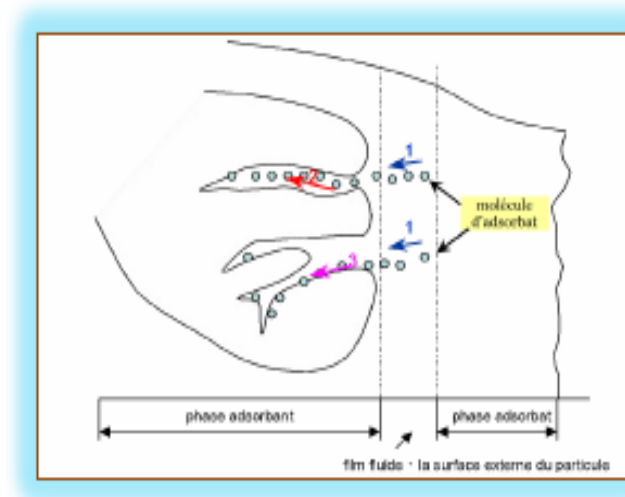


Figure I.2: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain [12].

I.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [11] sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

I.7. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé.

La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P .

$$N_a = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

(I-1)

N_a : représente le nombre de moles adsorbées.

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [13].

$$N_a = f(P)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \quad (\text{I-2})$$

I.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [14].

➤ Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche mono moléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å [15].

➤ Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

➤ Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly- moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire.

➤ Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

➤ **Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu a une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-a-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente a la fin, une pente différente attribuée, a la géométrie des pores [15].

De présents cinq types d'isothermes dans la figure (I.3).

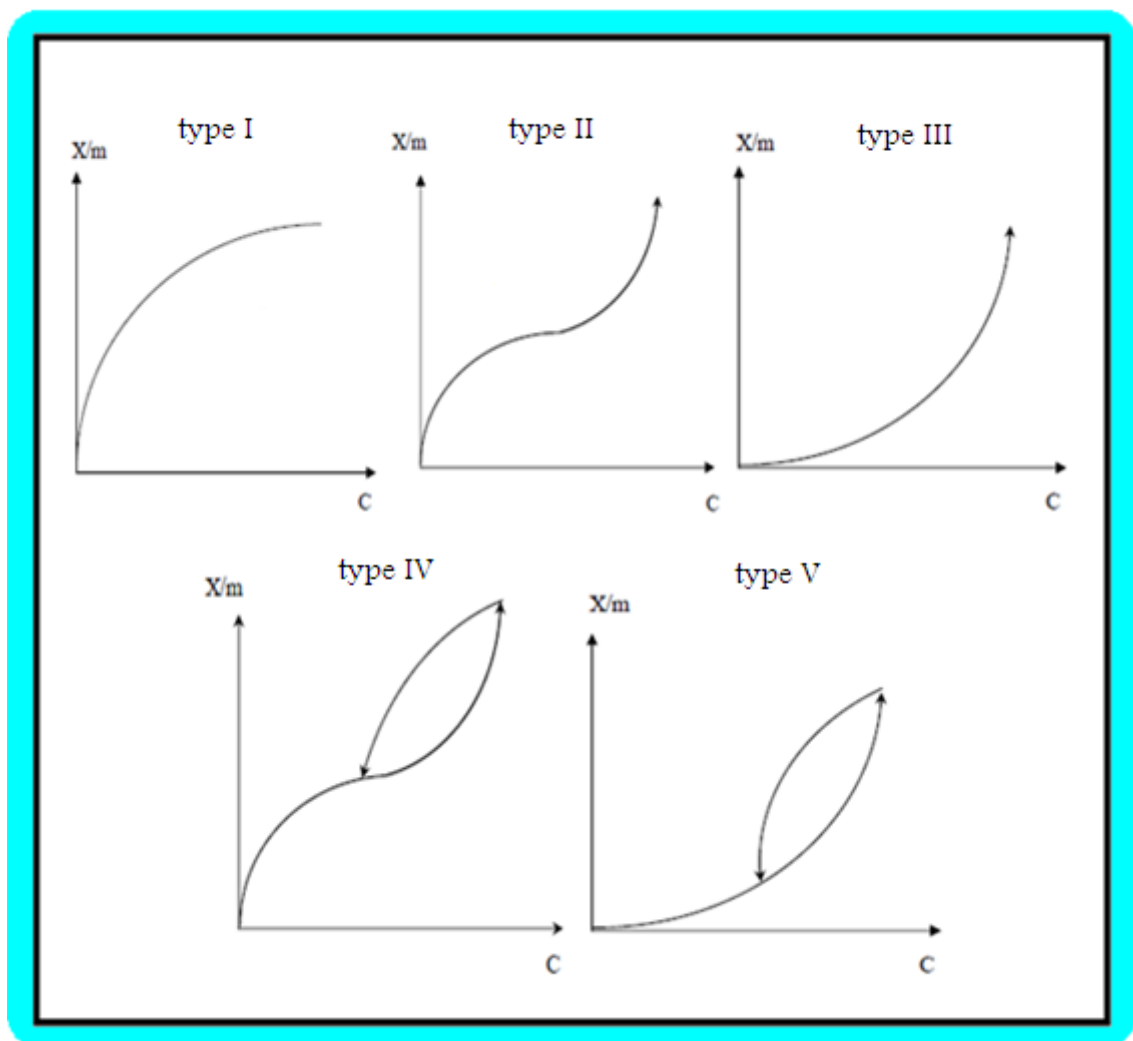


Figure I.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [6].

I.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

I.7.2.1. Modèle de Langmuir

Langmuir [16] propose le modèle suivant :

$$q_e = q_m \frac{b.C_e}{1+b.C_e} \quad (I-3)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [16] donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (I-4)$$

Où:

b : la constante de Langmuir.

q_m: La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente

$\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \cdot b}$.

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1+c_0 k_L} \quad (I-5)$$

Où:

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : constante de Langmuir (L/mg)

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L=1$

Favorable : si $0 > R_L > 1$

Irréversible : si $R_L=0$

I.7.2.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [17]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot c_e^{\frac{1}{n}} \quad (I-6)$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

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

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (I-7)$$

En traçant **$\ln q_e$** en fonction de **$\ln c_e$** , on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine **$\ln K$** [17].

I.7.2.3. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbât/adsorbât sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [18]:

$$q_e = B \ln(A c_e) \quad (I-8)$$

Linéairisée sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln c_e \quad (\text{I-9})$$

Où :

$$B = RT/bT$$

B : constante de Temkin liée a la chaleur d'adsorption (J/mol),

A : constante de l'isotherme de Temkin (L/g),

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

T : température (K),

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

bT : fonction de la chaleur d'adsorption.

I.7.2.4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

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

L'isotherme de **BET** est représentée par l'équation suivante [19]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (\text{I-10})$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C₀ : Concentration initiale (mg/L).

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

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

K_B : Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-10) en $C/q_e(C_0-C)$ en fonction de C/C_0 permettent de déterminer le K_B et q_m .

$$\frac{C}{q_e(C_0-C)} = \frac{1}{q_m k_B} + \frac{k_B-1}{q_m k_B} \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (I-11)$$

I.8. La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (I.4), fait intervenir les étapes suivantes [20]:

- ✚ **1^{ère} étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- ✚ **2^{ème} étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- ✚ **3^{ème} étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
 - 3a** : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b** : A l'état libre, par diffusion de pore.
- ✚ **4^{ème} étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

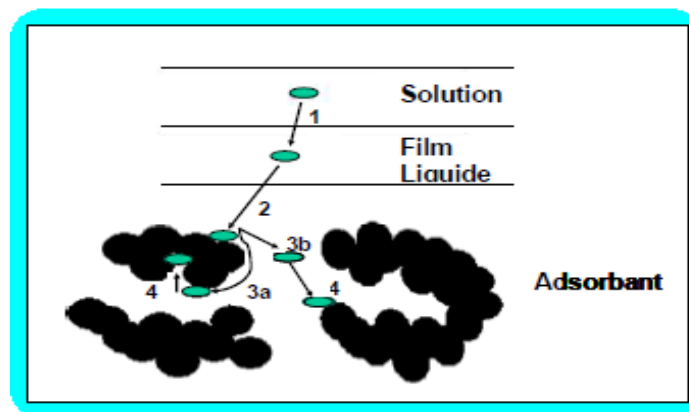


Figure I.4 : Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures.

Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [21].

I.9. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [22] :

- ✚ Séchage ;
- ✚ Traitement des huiles ;
- ✚ Traitement des gaz ;
- ✚ Industrie textile ;
- ✚ Décoloration et traitement des eaux.

I.10. Les adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [23].

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs qui sont relatifs aux propriétés Physico-chimiques adsorbant (charbon), et ainsi que l'adsorbat les conditions extérieures.

❖ Les facteurs d'adsorbat

➤ Les facteurs liés à l'adsorbant

-La granulométrie influence la cinétique d'adsorption ainsi que l'accessibilité aux pores.

-L'indice d'iode est un indicateur global de la capacité d'adsorption vis-à-vis des petites molécules. Il s'agit de la masse de diode (en g) capable de se fixer sur les instaurations de 100g de matière. Plus il est élevé, plus grande sera la capacité du charbon.

➤ Les facteurs liés à l'adsorbat

-La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

-L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores, donc cela va diminuer le nombre de sites possibles de façon conséquente.

-La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable. De même pour la répartition des charges de façon homogène, par opposition aux molécules dont la charge est concentrée sur un atome.

➤ Les facteurs extérieurs

-Etant donné que le phénomène d'adsorption est exothermique, l'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption.

-La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques $\mu\text{g/L}$) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du mg/L). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macros pores (plus de 50nm de diamètre) du charbon du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules (pesticides). La matrice organique a donc pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon [21].

I.10.1. Les argile

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [24].

I.10.1.1. Les Bentonites

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [11].



Figure I.5 : La bentonite de Maghnia

➤ Origine de la Bentonite

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 [25,4].

➤ Structure et composition de 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 dont la structure est schématisé par la (figure I.6). La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald [26].

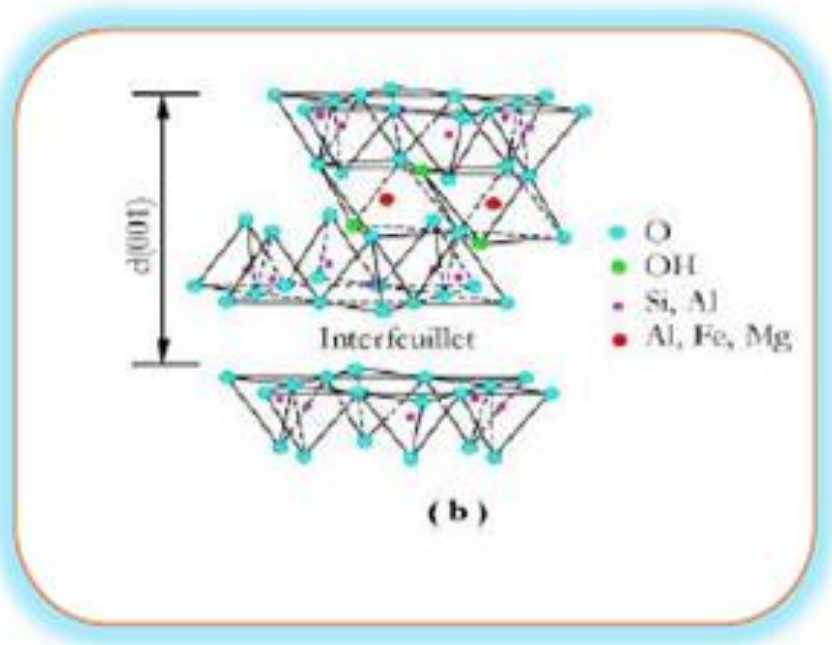


Figure I.6 : Structure de la montmorillonite.

➤ L'utilisation de la bentonite

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

- La bentonite dans des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs.
- Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants.
- Une autre utilisation conventionnelle de bentonite, comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole.
- En médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd.
- Les catalyseurs Chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans une gamme diverse des fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. de plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant [5].

I.11.conclusion

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles. La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation. L'objectif est de développer des matériaux sélectifs ou présentant simplement de plus grandes surfaces spécifiques tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques.

CHAPITRE II

LES COLORANTS

II.1.Introduction

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à **700 000** tonnes/an, dont **140 000** tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente **70%** de l'utilisation des colorants [27].

II.2.Revue bibliographique sur les colorants

Ce n'est qu'en **1856**, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "**mauve**" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [18].

II.3.Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.). Ces colorants présentés dans le tableau (II.1).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [22].

- **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Tableau.II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [2;28].

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

II.4.Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [22;29].

II.4.1.Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

II.4.1.1.Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïquesymétrique et dissymétrique).Suivant le nombre de groupement azo rencontre dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques (figure II.1) [30].

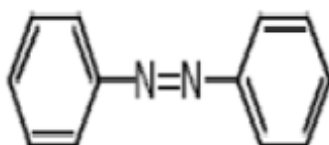


Figure II.1: Formule chimique d'azoïque.

II.4.1.2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure II.2) [31].

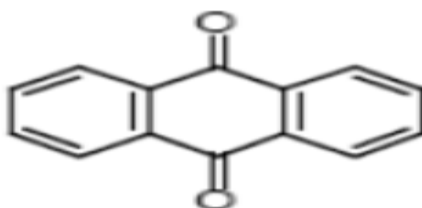


Figure II.2: Formule chimique de l'antraquinone.

II.4.1.3. Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure II.3) [32].

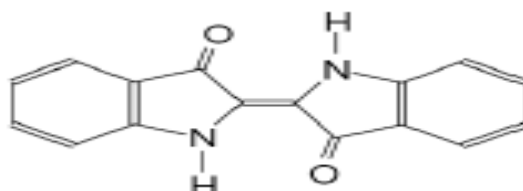


Figure II.3: Formule chimique d'indigoïdes

II.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (figure II.4) [19].

II.4.2.1. Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. 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. [33].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (figure II.4) [34].

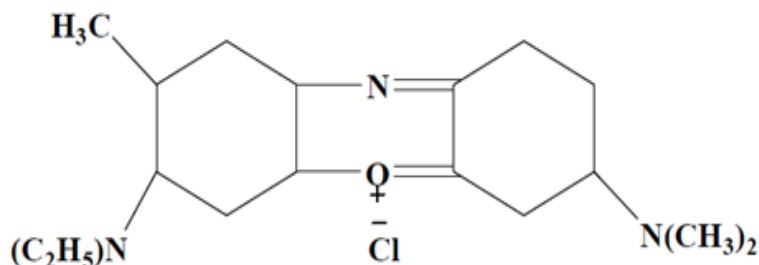


Figure II.4: Formule développée du Bleu Capri.

II.4.2.2. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés 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 [35] et sa formulation représente dans la figure (II.5).

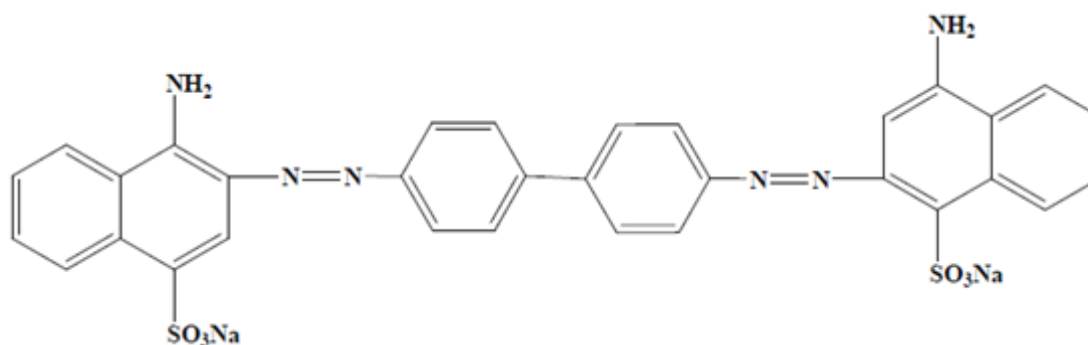


Figure II.5 : Formule développée du rouge Congo.

II.4.2.3. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés **mordants**. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [34].

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [36] et sa formulation représente dans la figure (II.6).

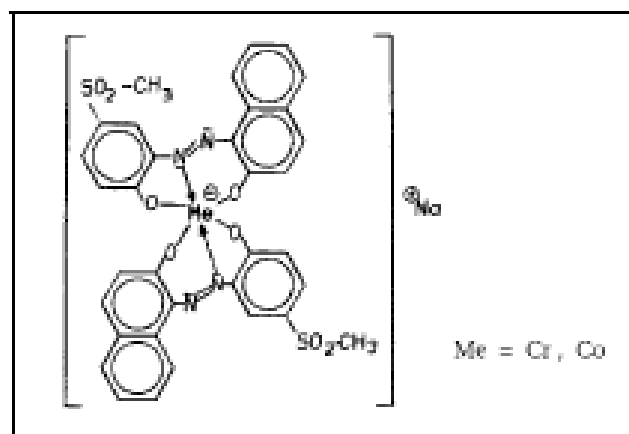


Figure II.6: Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères 1:2.

II.4.2.4. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [37].

II.5. La toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [38].

II.6. L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme :

Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [34].

II.7. Rôle des colorants

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment; la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- pour assurer l'uniformité de la couleur.
- pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [39].

II.8. Traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau II.2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau II.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [40].

Classe de colorant	Fixation	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution, intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après [41], se divisent en trois types:

a) Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

b) Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode compleximétrique,

➤ Résine échangeuse d'ions.

c) Biologique

➤ Traitement aérobie,

➤ Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

II.8.1.Méthodes physiques

II.8.1.1. Filtration sur membrane

Elle est pilotée par pression hydraulique et se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques mais l'osmose inverse reste la plus répandue. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran". L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/ floculation. Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel [40].

II.8.1.2.Adsorption des colorants

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. D'autres recherches ont opté pour valoriser ou utiliser d'autres matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption [42].

II.9. Bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}N_3SCl$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [24;43]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la figure (II.7).

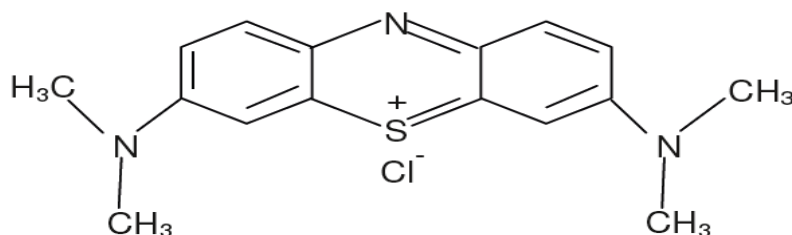


Figure II.7: Structure chimique du bleu de méthylène.

II.10. Chrome trivalent Cr (III)

C'est la forme la plus stable, elle se présente en solution sous formes hydroxydes: $Cr(OH)^{+2}$, $Cr(OH)^{+2}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)^{-4}$.

Le Cr (III) sa formule est $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, forme en solution des sels stables avec la majorité des anions, il forme des complexes avec la plupart des ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S...etc.) comme les acides aminés et sa structure chimique représente dans la figure (II.8).

Les complexes de chrome formés ont une tendance d'être absorbés par des matières solides et des composés macromoléculaires, diminuant de ce fait la mobilité et la disponibilité du Cr (III) dans les eaux.

La présence, la concentration et la forme de Cr (III) dans l'environnement dépendent de divers processus physiques suivants: l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption [44].

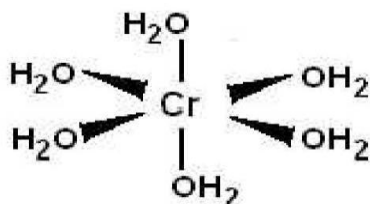


Figure II.8 : Structure chimique du chrome (III) [45].

II.11.Conclusion

Ce chapitre, concernent une synthèse bibliographique sur les colorants et la mise au point de les procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants. Parmi les procédés développés de l'adsorption sur la Bentonite.

Ainsi que l'application de la bentonite sur le BM et Cr (III).

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III.1.Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la cinétique de l'adsorption du colorant (BM et Cr (III)).

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de l'adsorption permet de préciser la validité et sur tout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de vitesse et de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome (III)) par l'adsorbant bentonite.

III.2.Expérimentale

III.2.1.Matière premier

On utilisé la Bentonite commerciale de caractérisation suivant :

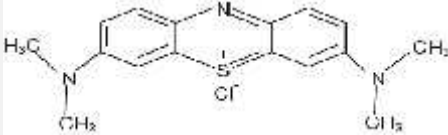
- Surface spécifique : $80 \text{ m}^2/\text{g}$;
- Capacité d'échange d'ions : $95 \text{ (m}_{\text{éq}}/100\text{g)}$;
- pH = 6,2.

III.2.1.1.Bleu de méthylène

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible ;
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible ;
- Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

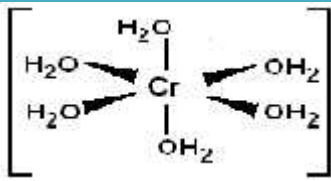
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Caractéristique	Résultats
Structure	
Masse Molaire	319,85 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Élevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

III.2.1.2.Chrome (III)

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Analyse par spectrophotomètre à absorption atomique.

Caractéristique	Résultats
Structure	
Masse Molaire	400,9 g.mol ⁻¹
Utilité	qu'en pâte de polissage pour bijoutiers

III.2.2.Matériels utilises

Le dispositif expérimental est constitue de :

- Un agitateur (J'ar teste) ;
- Spectrophotomètre model Lambda 25 ;
- Spectrophotomètre à absorption atomique typePinAAcle 900T;
- pH-mètre model NAHITA 903 ;
- Conductivité mètre.

❖ Les produits utilisés

- Bentonite Maghenia ;
- Bleu de méthylène (BM);
- Chrome (III) ;
- Chlorure de sodium NaCl ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) : M = 40 g/mole, C= 1N ;
- Acide Chlorhydrique (HCl): M = 36.45 g /mole, C= 1N.

III.2.3.Mode préparatoire

III.2.3.1.Préparation des solutions du colorant Bleu de méthylène

Les solutions du colorant Bleu de méthylène ont été préparées en utilisant l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé dans une fiole des volumes importants (**1L**) de solution mère de colorant à une concentration de (**1g.L⁻¹**) et de Chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de (**3g.L⁻¹**).

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère.

* Le colorant employé présente la propriété, du fait de sa couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration en colorant dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons. Le bleu de méthylène est dosé par spectrophotométrie d'absorption visible à l'aide d'un appareil **Lambda25**. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées.

* La réalisation du spectre d'absorption visible du colorant en solution aqueuse afin de déterminer une longueur d'onde optimale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de l'adsorption : il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption, Ainsi que la longueur d'onde utilisée pour le dosage du colorant est en utilisant de 670 nm courbes d'étalonnage.

❖ Spectrophotomètre UV Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Helios -UnicamSpectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans

adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage. Comme être est présente d'une figure (III.1).



Figure III.1: Spectrophotomètre UV Visible.

* La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 25 mg/L de BM. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance (Figure III.2).

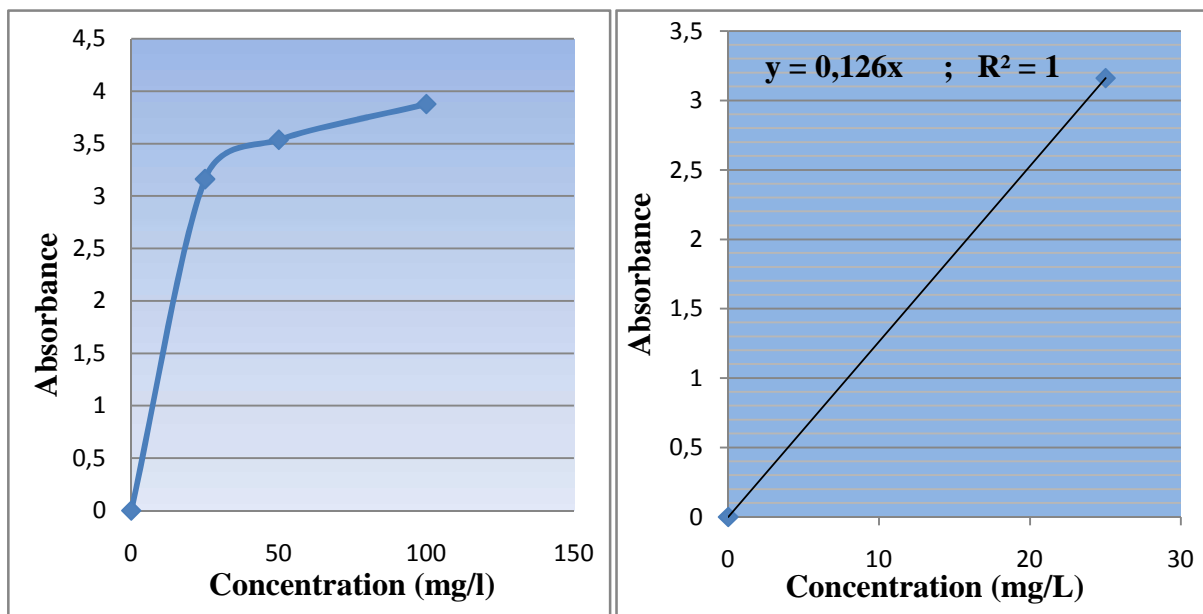


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène testé.

III.2.3.2. Préparation des solutions du colorant Chrome (III)

Les solutions du colorant Chrome (III) ont été préparées en utilisant l'eau distillée. nous avons préparé dans une fiole des volumes importants (1L) de solution mère de colorant à une concentration de (1g.L^{-1}) et de Chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de (3g.L^{-1}). Après en prépare différents concentrations à partir d'une solution mère.

* Le colorant employé présente la propriété, qui est couleur apparente, d'absorber sélectivement certaines radiations du spectre de la lumière blanche. Cette propriété est utilisée pour mesurer la concentration en colorant dans l'eau. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons. Le Chrome (III) est dose par Spectrophotomètre à absorption atomique à l'aide d'un appareil PinAAcle 900T.

❖ Spectrophotomètre à absorption atomique type PinAAcle 900T

Les PinAAcle 900T sont des instruments compacts et performants grâce à leur nouvelle optique entièrement fermée basée sur la technologie fibre optique. Le principe de fonctionnement de la flamme du PinAAcle 900T optimise chaque étape de l'analyse comme : l'introduction d'échantillon, une nébulisation homogène, optimisation et mémorisation. Grâce au logiciel AAwinlab, l'analyse est simplifiée et l'instrument entièrement piloté à partir du PC.

Cet appareil est retiré d'un oripitoli micro ordinaire pour simple. Le travail ainsi que le Cr (III) est dosé à une longueur d'onde équivalente à 357,9 nm, comme être présente d'une figure (III.3).



Figure III.3 : Spectrophotomètre à absorption atomique.

*La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 60 mg/L de Cr (III). La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance (Figure III.4).expliques en plus :

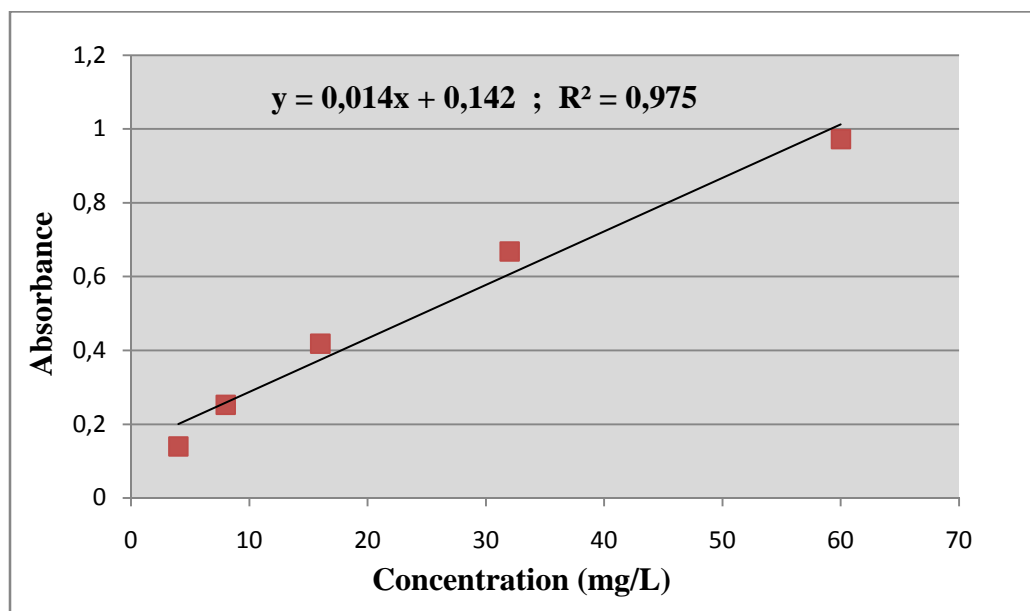


Figure III.4: Courbe d'étalonnage du Chrome (III) testé.

III.3.L'adsorption du BM et Chrome (III)

L'étude de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène et Chrome (III) par le bentonite est réalisée dans un bécher contient la solution de bleu de méthylène et Chrome (III) est ajoutée dans la suspension de solide; cette dernière est mélangée continuellement avec un agitateur (J'air teste), pour déterminer l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible de type Lambda 25 de bleu de méthylène, et Spectrophotomètre à absorption atomique de type PinAAcle 900T de Chrome (III), jusqu'à point de saturation de l'adsorbant. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est égal à 2 heures. En a utilisé dans la figure suivante :



Figure III.5: Agitateurs (J'ar teste) pour différentes concentrations.

III.3.1. La bentonite de Maghnia

Le choix étudié répond aux critères physico-chimiques suivants :

Tableau III.3 : Caractéristique physico-chimiques de la bentonite testées (Seghairi, 1998).

Surface spécifique (m ² /g)	pH	Capacité d'échange d'ions (méq/100g)	Cations échangeables (méq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
80	6.2	95	30.6	12.8	36.2	9.5

III.3.2. Optimisation de l'adsorption du colorant sur bentonite

III.3.2.1. Protocole de réalisation des expériences d'adsorption

Dans une expérience d'adsorption en mode batch, une quantité déterminée d'adsorbant (Bentonite) est mise en contact, sous agitation de différente vitesse (50-150-250 tr/min) avec une solution synthétique de colorant (BM et Cr (III)) de volume et de concentration connue.

Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, le pH final de la suspension est éventuellement mesuré, celle-ci est ensuite filtrée avec le papier filtre à l'aide d'un verre fritté de 0,45 µm. La solution métallique recueillie est ensuite dosée pour déterminer la concentration résiduelle en ion métallique.

L'évaluation de l'efficacité d'adsorption est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant, noté q_t et exprimée en (mg/g); ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté R et exprimé en pourcentage (%).

q_t : est défini par la formule suivante:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{III.1})$$

- C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L) ;
- C_e : Concentration à résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L) ;
- V : Volume de la solution (L) ;
- m : Masse de l'adsorbant (g).

Pour le taux d'élimination R (%), il est défini par :

$$R\% = 100 \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (\text{III.2})$$

Où :

- C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/l).
- C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/l).

a-La Cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des colorants (B Met Cr (III)) sur la Bentonite, à un volume respectivement de 50 et 6 ml de solution à la concentration de 1000 mg/L est mis en contact avec une quantité précisée d'adsorbant à raison de 1 g/l, avec des intervalles de temps allant de 0 à 120 minutes. A la différent vitesse d'agitation ($v=50-150-250$ tr/min).

Après la fin de chaque test, la concentration résiduelle ainsi que le pH final de la solution sont mesurés afin de suivre l'évolution dans le temps.

Pour mieux caractériser puis comparer l'efficacité de l'adsorbant étudié, la modélisation de la Cinétique d'adsorption de sur le support est réalisée.

b-La concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption du bleu de méthylène et

du Chrome(III) par bentonite a été étudié en variant la concentration initiale de 25 à 200 mg /l et 3 à 24 mg/l respectivement, en présence de 0.25 g de bentonite dans les solutions. Et un temps de contact de 2 heures. le BM de pH=5,5 et le Cr (III) de pH=4.

c-La dose optimale des adsorbants testés

Dans nos essais, nous avons fixé la concentration initiale du bleu de méthylène à 50 mg/l, et pH=5,5 et du Chrome (III) de concentration initiale à 6 mg/l et le pH=4, et les masses des adsorbants, utilisés sont : 25, 125, 250, 375, 500, 750 mg. Et un temps de contact de 2 heures.

d-Le pH initial sur l'adsorption

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (3 à 12), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par HCl (1N) et NaOH (1N), tout en gardant constantes les concentrations de colorant BM et Cr (III) respectivement de 50 et 6 mg/L la masse de l'adsorbant 0.25 g. Et un temps de contact de 2 heures.

En résumé, les conditions opératoires de colorant dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Les conditions opératoires de colorant BM et Cr (III) testé
Pour le travail expérimental.

Bleu de Méthylène (BM)	Chrome (III) (Cr (III))
V=250 mL	V=250 mL
C ₀ (BM)=25-200 mg/L	C ₀ (Cr)=3-24 mg/L
La masse de bentonite m=0.025-0.75g	La masse de bentonite m=0.025-0.75g
T=20 °C	T=20 °C
Vitesse d'agitation V=50-150-250 tr/min	Vitesse d'agitation V=50-150-250 tr/min

III.4.Résultats et discussions

❖ Spectroscopie infrarouge (IRTF) de la bentonite de Maghnia

La spectrophotométrie infrarouge (IRTF) fonctionne dans l'intervalle de la longueur d'onde (400-4000) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristiques des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux [47].

L'ensemble des bandes d'adsorption, sont relatives à la phase argileuse de l'échantillon de la bentonite utilisée, spectre IR de la bentonite est présenté dans la figure (III.6).

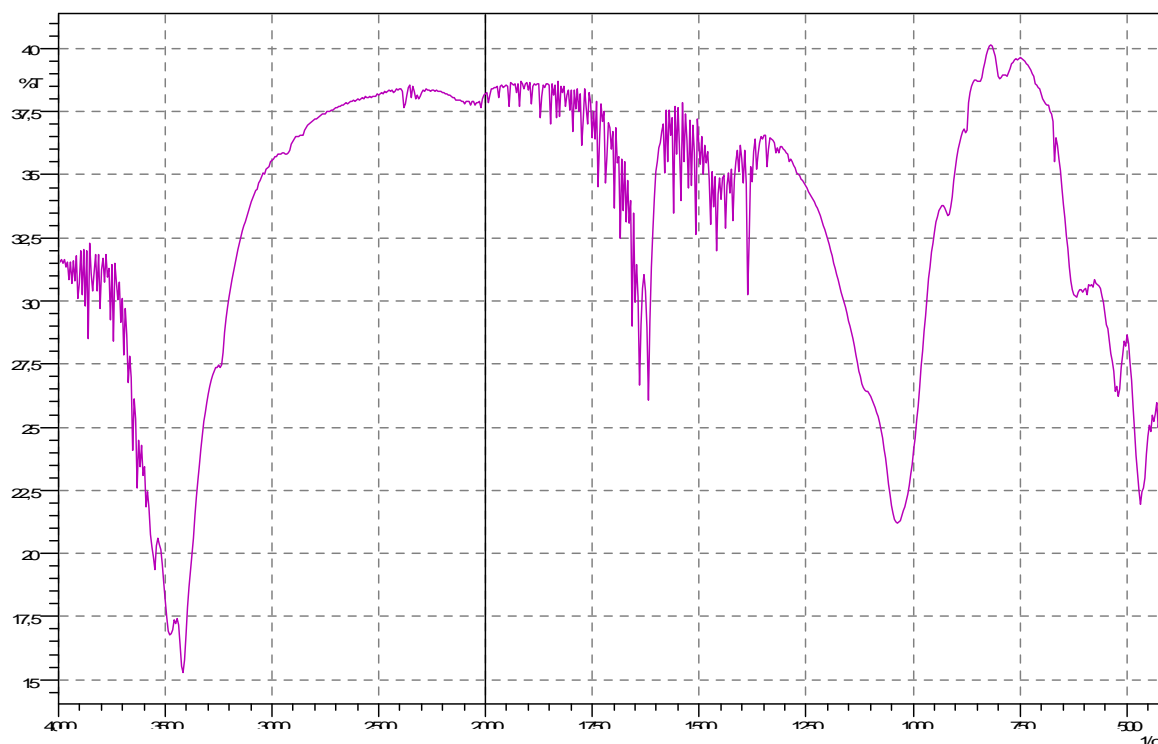


Figure III.6 : Spectre infrarouge de la bentonite sodique.

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

Tableau III.5: Bandes d'adsorption IR de la bentonite sodique.

nombre d'onde (cm^{-1})	Types de vibrations
3627	al. O—H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)
3411	al. O—H de l'eau
1627	déf. O—H de l'eau adsorbée entre feuillets
1035 - 1043	al. Si—O
912	déf. Al—Al—OH
835	déf. Al—Mg—OH
443 - 509	déf. Si—O—AlVI et Si—O—MgVI

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

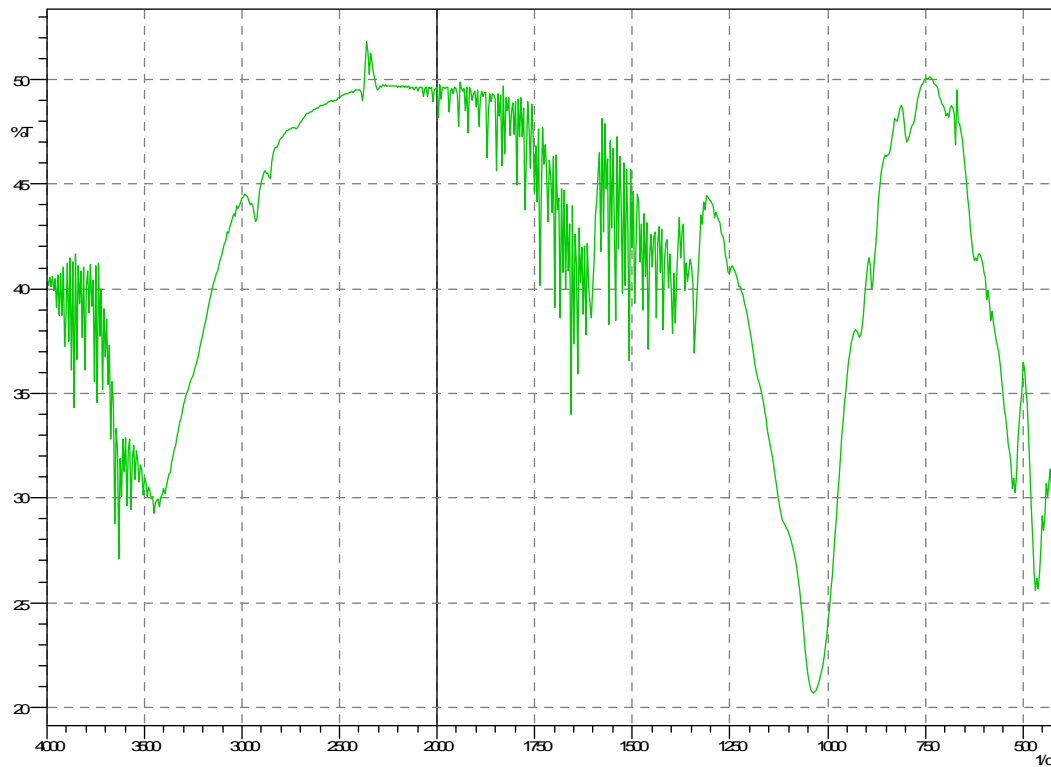


Figure III.7: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée après l'adsorption du BM.

Les différentes bandes citées précédemment dans le spectre de la bentonite sodique ont soit diminué d'intensité ou ont complètement disparues sur le spectre de la bentonite sodique. Ceci est dû à la dissolution des cations de substitutions octaédriques (Fe, Mg, et Al) provoquée par l'attaque du BM (figure III.7) ou solution du chrome (figure III.8) qui entraîne une perte d'eau et les groupements hydroxyles qui leurs sont liés.

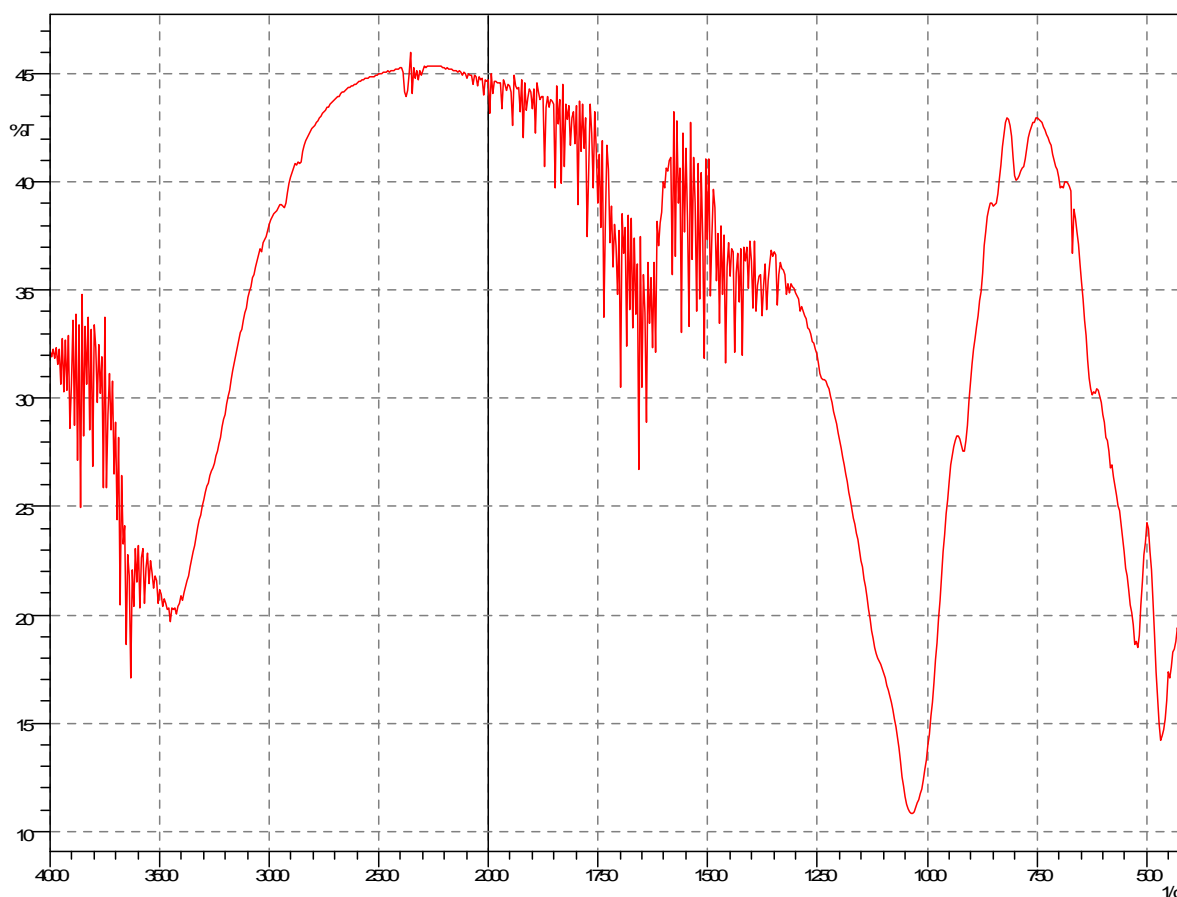


Figure III.8: Spectre infrarouge de la bentonite sodique utilisée après l'adsorption du Cr (III).

❖ Diffraction des rayons X (DRX)

Le choix de l'utilisation de silice méso poreuse de type MCM-41 ordonnée à longue distance en canaux hexagonaux est motivé par la possibilité de caractériser le matériau par une technique supplémentaire : la diffraction des rayons X.

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse de l'organisation de la matière à grand distance[48]. Les résultats d'analyse aux rayons X sont donnés par le tableau suivants :

Tableau III.6 : résultats d'analyse par rayon X [49].

2	d (Å)	Phase
6,36	13,66	(001) Montmorillonite
11,70	7,51	(002) Montmorillonite
13,94	6,374	NI
19,88	4,461	(100) Montmorillonite
20,86	4,253	(100) quartz
22	4,036	(101) Dolomite
23,67	3,755	(004) Montmorillonite
25,86	3,441	Cristobalite

26,70	3,336	(011)quartz
27,64	3,223	NI
27,91	3,193	NI
29,42	3,032	(104)Calcite
34,91	2,567	(105) Montmorillonite
36,01	2,491	(110)Calcite
36,69	2,446	(131)Illite
37,91	2,37	(003)Kaolinite
38,36	2,44	(202)Kaolinite
39,61	2,273	(113)Calcite

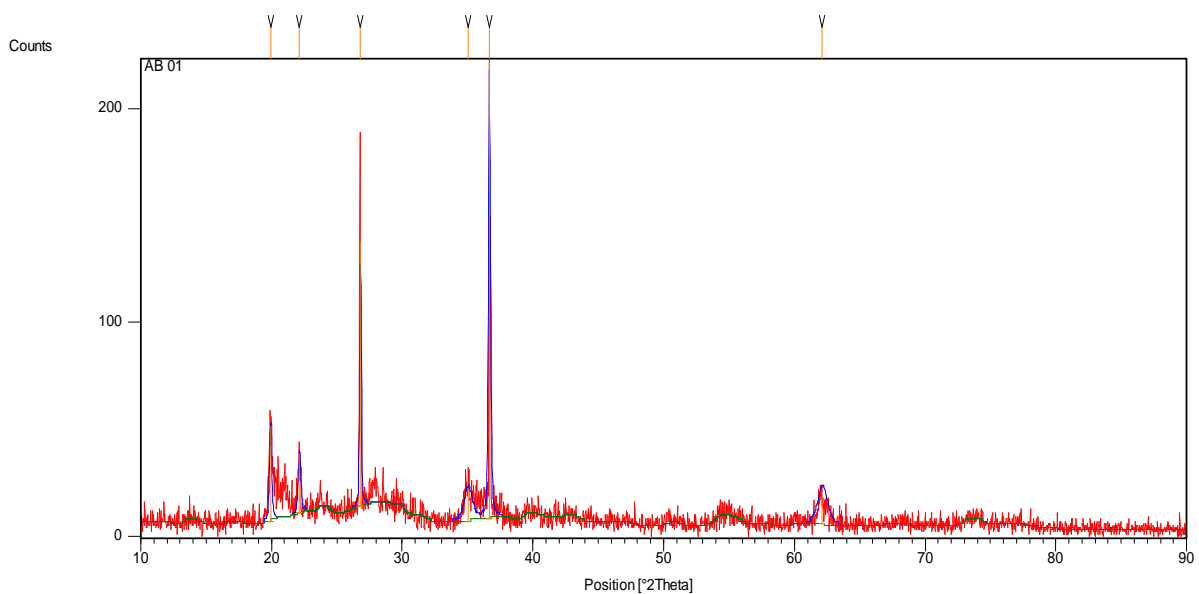


Figure III.9: Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé.

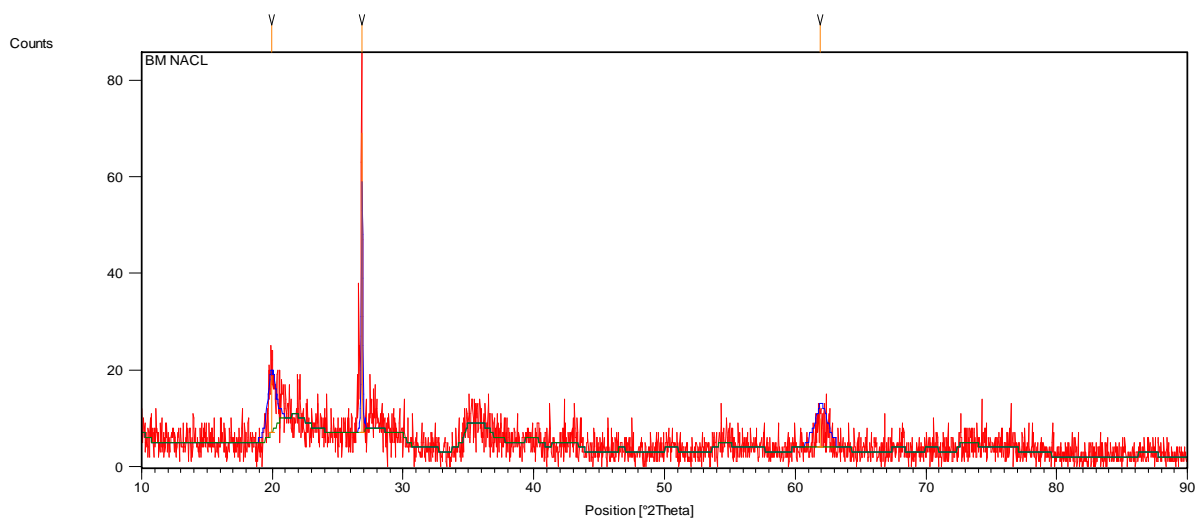


Figure III.10: Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé après l'adsorption du BM.

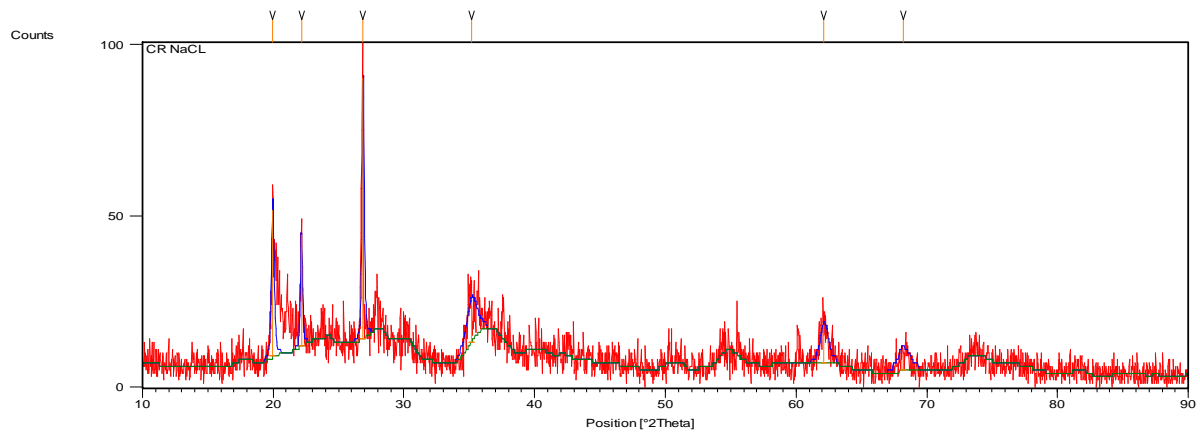


Figure III.11: Spectre diffraction des rayons X de bentonite sodique utilisé après l'adsorption du Cr(III).

L'analyse du spectre (figure (III-9)) de la bentonite sodique utilisé montre l'existence des pics caractéristiques suivants :

Quartz ($2\theta = 26,34$), **montmorillonite** ($2\theta = 23,67$, $2\theta = 19,88$, $2\theta = 19,88$), **Illite** ($2\theta = 37$),

Le spectre d'élimination du BM par bentonite présenté sur la (figure III-10) montre la diminution de l'intensité des pics (001).

Le spectre d'élimination du Cr(III) par bentonite présenté sur la (figure III-11) montre la diminution de l'intensité des pics (001).

❖ Essais d'adsorption

L'élimination d'un type de polluants organiques qui est le Bleu de méthylène et Chrome (III) par adsorption sur la bentonite comporte la réalisation des étapes suivantes :

- L'influence des certains paramètres physicochimiques sur l'adsorption de bleu de méthylène et le Chrome (III), sont : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du polluant, pH de la solution, et la vitesse d'agitation, pour avoir les conditions opératoires optimales pour la suite du travail expérimental.
- Isothermes d'adsorption;
- Cinétique du processus de l'adsorption.

III.5.Conclusion

D'après les résultats obtenus dans l'étude des processus d'adsorption de Cr (III) et BM sur la bentonite naturelle, nous pouvons conclure que:

- La bentonite naturelle Algérienne utilisée dans cette étude a été trouvée être un adsorbant efficace et à faible coût pour l'adsorption des colorants (Cr (III) et bleu méthylène) des ions à partir de solutions aqueuses.
- Les expériences de cinétique montrent que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale est atteinte après 10 min d'adsorption.
- Le pH de la solution a un effet positif.
- Les conditions optimales ont été trouvées à un pH de 6 et 5 pour Cr (III) et bleu méthylène.
- Les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption du Cr (III) et bleu méthylène. Les résultats ont indiqué que le pseudo second ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption.
- Les isothermes d'équilibre Langmuir, Freundlich et Tamkin, ont été utilisés pour décrire l'adsorption de Cr (III) et bleu méthylène, le modèle de Langmuir a un meilleur coefficient de corrélation que le modèle de Freundlich.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Ce travail a pour objectif l'étude en particulier de l'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale du soluté, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la vitesse d'agitation sur la rétention de bleu de méthylène (BM) et chrome (Cr III).

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La bentonite naturelle Algérienne utilisée dans cette étude a été trouvée être un adsorbant efficace et à faible coût pour l'adsorption des colorants (Cr (III) et bleu méthylène) à partir des solutions aqueuses.
- Le taux d'élimination du BM et Cr (III) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant dans la solution aqueuse.
- L'augmentation de la concentration du colorant (BM) de 25 à 200 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorption de 23.27 à 199.19 mg/g respectivement.
- L'augmentation de la concentration du colorant (Cr III) de 3 à 24 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorption de 2.91 à 11.86 mg/g respectivement puis une diminution progressive avec l'augmentation de la teneur initiale en Cr (III).
- L'augmentation de la masse de la bentonite de 0.025 à 0.125 g entraîne une augmentation de la capacité de l'adsorption du (Cr III) de 0 à 12 mg/g respectivement. Mais Le pourcentage d'élimination augmente de 0 à 98.28 %.
- La capacité d'adsorption pour (BM) est maximale (49.52 mg/g) à pH égale à 6.
- La capacité d'adsorption pour (Cr III) est maximale (5.97 mg/g) à pH égale à 5.
- Les isothermes d'adsorption des deux colorants (BM) et (Cr(III)) sur bentonite sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.
- Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale atteinte après 10 min d'adsorption.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption pour les deux colorants a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre.

Après cette étude, nous pouvons juger que la bentonite est un bon adsorbant marche à faible couts et qui possède une grande capacité pour éliminer BM et Cr (III) à partir des solutions aqueuses.

BIBLIOGRAPHIES

Bibliographies

- [1] Guergazi S. Amimeur D. Achour S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, pp. 125-137, Mars 2013.
- [2] Emna E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.
- [3] Mazet M. Dusart O. Roger M. Dussoubs D M. Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, Journal, pp.129-149,1990.
- [4] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [5] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [6] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassan badi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [7] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [8] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012.
- [9] Sedira N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [10] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [11] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [12] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.

- [13] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [14] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009-2010.
- [15] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide-solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013
- [16] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.
- [17] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 15/11/2011.
- [18] Djelloul A. Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [19] Lamri N. Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, 02/12/2010.
- [20] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [21] Schrotter J-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue-BP76, 2008.
- [22] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [23] Ikhlass M.T. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil ICMPE, 22/12/2012.
- [24] Madani M.A. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) Sur différents adsorbants (charbon actif en poudre,charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Mohamed khaidar-Biskra, Juin 2014.
- [25] Mouaziz S. Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de

- Bis-imidazolium –Application à l’adsorption du bleu Telon, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 14/06/2012.
- [26] Amirouche L. Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l’effet des irradiations micro-ondes, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou, 2011.
- [27] Zawlotzki G E. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée, électro-fenton, application a la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24/9/2004.
- [28] Chebli D. Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D’oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, 18/02/2012.
- [29] Ben Aissa A. Etude de la dégradation photo catalytique d’un colorant synthétique et d’un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-, 2010/2011.
- [30] Guettari S. Benkhatou K. Elimination D’un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D’oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d’Oran - Mohamed Boudiaf-, 2013/2014.
- [31] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de doctorat, l’université Paris-Est et Tunis el Manar, 12/12/2008.
- [32] Bengrine A. Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.
- [33] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dridic D. Barilliera D. Chekir-Ghedirab L. Mosratia R. Les colorants textiles sources de contamination de l’eau : CRI BLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l’eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238, 2010.
- [34] Reffas A. Etude de l’adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine-, 5/12/2010.
- [35] Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d’un colorant par

- oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2013/2014.
- [36] Industrie textile, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Commission Européenne, Novembre 2002. PDF.
- [37] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou-, 31/10/2012.
- [38] BENDOUCHE S. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara-Boumerdes-, 12/2009.
- [39] Chloé B. Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux Enfants, Travail de Maturité, Le 7/11/2011.
- [40] Hemsas S. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara,-Boumerdes-, 2008.
- [41] Koprivanac N. Bosanac G. Grabaric Z. Papic S. Treatment of wastewater from dye industry, Environ, Technol, 14, 385-390, 1993.
- [42] Sanacha A. O'Ryan R. Perez O. the removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case, Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998), IAHS publ. 260, p, 17-25, 2000.
- [43] Zhenwang L. Zhenluc L. Jranjan L. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, 15th world conference on non-destructive testing 15-21 october (2000), rome.
- [44] Bacha Née Begriche D. Elaboration De Membranes D'affinité Pour La Récupération Du Chrome Hexavalent, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou-, 03/07/2011.
- [45] Ammar M. Detannisation Des Dechets De Cuir Au Chrome (Wet Blue) », Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara-Boumerdes-, 2006.
- [46] Achour S. Youcef L. Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique, Larhyss Journal, issn 1112-3680, n° 02, juin 2003, pp. 68-81.
- [47] Kadouche S. Utilisation Des Biomatériaux Dans Le Traitement Des Eaux , Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou-, 21/01/2013.

- [48] BADSI S. ROUIDJA R. Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-41 par une série d'amines Pour l'adsorption des colorants anioniques, Mémoire de Master, 23/06/2014.
- [49] Chapitre IV final.doc.mai 2015.
- [50] Karagozolu B. Tasdemir M. Demirbas E. Kobya M. The Adsorption of Basic Dye (Astrazon Blue FGRL) from Aqueous Solutions onto Sepiolite, Fly Ash and Apricot Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, No. 1-2, 2007, pp. 297-306.
- [51] Tahir S S. Rauf N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, Volume 63, Issue 11, June 2006, Pages 1842–1848.
- [52] Ahmed A. Moosa A. Ridha A. Najem A M. I, Chromium Ions Removal from Wastewater Using Activated Iraqi Bentonite, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* Vol. 4, Issue 2, February 2015.