

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE 20 AOÛT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

*ETUDE D'ADSORPTION DES
COLORANTS SUR LA BENTONITE
MODIFIÉE*

Soutenu le 25/06/2023

Réalisé par : BERNOUS SARA

SACI Yousra

SASSANE IMANE

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciement

En premier lieu, nous tenons à remercier notre dieu, notre créateur, pour le courage et la patience qu'il nous a donné pour accomplir ce travail.

Nous remercions très sincèrement le président de jury et les membres de jury ayant accepté d'évaluer ce travail.

Nous remercions notre encadreur Mr Bougdah Nabil pour ses orientations ses conseils, sa disponibilité à tous épreuve, pour sa gentillesse et sa patience, ses remarques fructueuses. Tout notre respect et notre gratitude, merci.

Nous exprimons notre profonde gratitude et nos remerciements à nos professeurs pour la qualité de l'enseignant qu'ils nous ont prodigué au cours de ces cinq années passées au centre universitaire de 20 ôut 1955 Skikda

Nous remercions tout particulièrement les personnee du Laboratoire de génie procédés.

Nous remercions tous nos collègues de la promotion Génie de procédés.

Nos derniers remerciements et qui ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Yousra Sara Imane

Dédicace

Je suis très reconnaissante à mes parents qui m'ont encouragé et aidé à en arriver là, aucun mot au monde ne peut exprimer mon grand amour pour eux. A mon père, qui m'a appris à donner sans attendre, qui a travaillé dur et donné tous ses efforts et m'a soutenu financièrement et moralement de tout son pouvoir. Je dédie mon diplôme à mon père, que Dieu le protège. . A mon ange dans la vie, au sens de l'amour et de la tendresse, à celle dont la supplication a été le secret de ma réussite, à ma très chère bien-aimée, ma chère mère.

A mon unique frère qui a été mon soutien, ma force, et mon premier supporter, Ayman.

À ceux qui partagent le même nom que mes sœurs, "Rania, Shahd, Jana, Retaj" Et au reste de ma famille, tante et oncle.

Et à mes cousins : Khawla, Fayrouz, Douaa, Heba et Rawan.

A ceux qui ont toujours été mon refuge et refuge, à ceux avec qui j'ai partagé les plus beaux moments, aux compagnons de mon chemin, "Yasmine, Hanane, kamar, Soumia."

À "M" quelqu'un qui m'est très cher et qui me soutient dans tout ce que j'entreprends.

Et à tous ceux qui m'ont écouté de près ou de loin

Sassane imane

Dédicace

Je dédie ce travail

A mon cher père

A ma chère mère

A mes sœurs

A mes frères

A toute ma famille

A tous mes enseignants

A tous mes amis

A tous les étudiants de ma promo

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

Sara Bernous

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail:

En premier à l'âme de ma chère grand-mère ; Paix à son âme.

Pour mon père, son soutien et tout ce qu'il a fait pour moi. Il m'a offrir toutes les conditions nécessaires afin que puisse devenir ce que je suis

A la femme de ma vie, ma mère mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

À mes chères frères NoureEdine et Mohamed Lamin ; mes grands parents et tous les membres de ma famille.

À ma honnête amie Awres ...tous mes chères amis et tous mes collègues

Enfin à toutes les personnes qui j'aime et qui m'aiment

Saci yousra

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Généralité les colorants	
I.1 Introduction.....	3
I.2.Définition	3
I.3 Histoire des colorants	3
I.4 Utilisation des colorants	4
I.5 Classification des colorants	4
I.5.1 Classification chimiques	4
I.5.1.1 Les colorants azoïques	4
I.5.1.2 Les colorants anthraquinoniques	5
I.5.1.3 Les colorants indigoïdes	5
I.5.1.4 Les colorants triphénylméthanes.....	5
I.5.1.5 Les colorants xanthènes	6
I.5.1.6 Les colorants Phtalocyanines.....	6
I.5.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés	7
I.5.2 Classification tinctoriale.....	7
I.5.2.1 Les colorants acides ou anioniques	7
I.5.2.2 Les colorants basiques ou cationiques	7
I.5.2.3 Les colorants mordants	8
I.5.2.4 Les colorants de cuve.....	8
I.5.2.5 Les colorants réactifs.....	8
I.5.2.6 Les colorants dispères.....	8
I.5.2.7 Les colorants directs	8
I.6Toxicité des colorants	8
I.6.1 Mutagénicité/Carcinogénicité.....	8

I.6.2 Leutophisation.....	8
I.6.3 Sous –oxygène.....	9
I.6.4 Couleur, turbidite, ouduer	9
I.6.5 La bioaccumulation	9
I.7Méthodes du traitement les effluents textiles	9
I.7.1 Méthode biologique	10
I.7.1.1 Traitement aérobique	10
I.7.1.2 Traitement anaérobique.....	10
I.7.2 Méthode physique.....	11
I.7.2.1 Méthode physique-chimique.....	11
I.7.2.2 Coagulation floculation	11
I.7.2.3 Méthode Filtration sur membrane.....	11
I.7.3 Méthodes chimiques	12
I.8Méthyle orange.....	12
I.8.1 Définition	12
I.8.2 Caractéristiques physiques et chimiques du Méthyle orange.....	13
I.8.3 La Structure de Méthyle orange	14
I.9 Conclusion	14
Références	15

Chapitre II : Généralité l'adsorption

II.1. Introduction	17
II.2. Définition.....	17
II.3. Types d'adsorption.....	17
II.3.1. Adsorption physique	18
II.3.2. Adsorption chimique.....	18
II.4. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption	19
II.4.1. La surface spécifique.....	19
II.4.2. Le pH.....	19
II.4.3. La concentration.....	19
II.4.4. La vitesse d'adsorption	19

II.4.5. La nature de l'adsorbant	19
II.4.6. La nature de l'adsorbat	19
II.4.7. Température	20
II.5. Mécanisme d'adsorption :	20
II.6. Domaine d'application de l'adsorption	21
II.7. Isotherme d adsorption	21
II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption	21
II.7.2. La Cinétique d'adsorption	23
II.7.2.1.Etape de cinétique d'adsorption	23
II.7.2.2. Cinétique d'adsorption	24
II.8. modèles mathématiques des isothermes d'adsorption	25
II.8.1. L'isotherme de Langmuir	25
II.8.2. L'isotherme de Freundlich	27
II.8.3. L'isotherme de Temkin	28
II.9. les adsorbants	28
II.10. Conclusion	30
Références	31

Chapitre III : Généralité les argiles

III.1. Introduction	33
III.2. Définition	33
III.3.Origin et composition	33
III.4. Structure des argiles	34
III.4.1. La couche tétraédrique	34
III.4.2. La couche octaédrique	35
III.5.Types d'argiles	35
III.5.1.Argiles sédimentaires	35

III.5.2.Argiles résiduelles	35
III.6.Impuretés dans les argiles	36
III.7.Classification des argiles	36
III.7.1.Classification selon la structure chimique	36
III.7.1.1. Le kaolin	37
III.7.1.2.La bentonite ou attapulgite	37
III.7.1.3.La montmorillonite	37
III.7.1.4.Les illites	37
III.7.1.5.Les Chlorites	38
III.7.2.La classification par les couleurs.....	38
III.7.2.1.Verde	38
III.7.2.2.Blanche.....	38
III.7.2.3.Rose.....	38
III.7.2.4.Rouge.....	38
III.7.2.5.Jaune	38
III.8. Propriétés des minéraux argileux	38
III.8.1.Charge de surfaces argileuses.....	38
III.8.1.1.La charge permanente.....	39
III.8.1.2.La charge variable.....	39
III.8.2.Capacité d'échange cationique.....	39
III.8.3. Surfaces spécifique.....	39
III.9. Conclusion.....	40
Références.....	41
Chapitre IV. Adsorption de méthyle orange sur le kaolin	
IV.1.Introduction.....	42
IV.2. Matériels et appareillages	42
IV.2.1. Matériels utilisés	42
IV.2.2. Appareillages	42
IV.3. Les produits utilisés	42
IV.3.1 Le kaolin	42
IV.3.2 Le méthyle orange.....	44
IV.4. Préparation de solution stock du MO	44
IV.5. Préparation des solutions diluées et courbe d'étalonnage	45

IV.5.1. Préparation des solutions diluées	45
IV.5.2. Courbe d'étalonnage	46
IV.6. Effet des valeurs initiales sur la capacité d'adsorption	47
IV.6.1. Influence du temps d'équilibre	47
IV.6.2. Influence de la masse de l'adsorbant	48
IV.6.3. Influence de la concentration initiale	49
IV.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption	50
IV.7.1. Modèle cinétique pseudo- premier ordre	50
IV.7.2. Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre	51
IV.7.3. Diffusion intra-particulaire	52
IV.8. Modélisation des isothermes d'adsorption	54
IV.8.1 Modèle de Langmuir	54
IV.8.2. Modèle de Freundlich	55
Références	57
Conclusion générale.....	58

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Méthodes de traitement des colorants.....	10
Tableau I.2 :caractéristiques physiques et chimiques de Méthyle orange.....	13
Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	18
Tableau II.2 :Différents types d'adsorbants.....	29
Tableau III.1 :valeurs de la capacité d'échange cationique principales espèces minéralogiques.....	39
Tableau IV.1 :Propriétés générale du kaolin.....	43
Tableau IV.2 : propriétés physiques et chimiques de méthyle orange.....	44
Tableau IV.3 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations de MO.....	46
Tableau IV.4 :Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire.....	53
Tableau IV.5 :paramètres de Langmuir et freundlich du méthyle orange sur le kaolin.....	56

Liste des figures

Figure I.1 :Structure de colorant azoïque.....	4
Figure I.2 : Squeletteanthraquinoniques.....	5
Figure I.3 : Structure de colorant indigoïde.....	5
Figure I.4 : la formule chimique de triphénylméthane.....	6
Figure I.5 :Structure de colorant xanthène.....	6
Figure I.6 :Structure de colorant Phtalocyanines.....	6
Figure I.7 :Structure de colorant nitré et nitrosé.....	7
Figure I.8 :La Structure de Méthyle orange.....	13
Figure II.1 :phénomène d'adsorption.....	17
Figure II.2 :Mécanisme d'adsorption.....	20
Figure II.3 :Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	23
Figure II.4 :Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	24
Figure II.5 :Allure de la courbe d'isotherme de Langmuir.....	27
Figure II.6 :Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.....	28
Figure III.1 : structure d'une argile.....	34
Figure III.2 :Eléments structure des tétraèdres.....	35
Figure IV.1 : Kaolin.....	43
Figure IV.2 :Solution stock de MO.....	45
Figure IV.3 :Solution diluées du MO.....	46
Figure IV.4 :Courbe d'étalonnage de MO.....	47
Figure IV.5 : Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée du MO.....	48
Figure IV.6 :Influence de la masse de kaolin sur le rendement d'adsorption.....	49
Figure IV.7 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de MO sur kaolin.....	50

Figure IV.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin pour le modèle pseudo-premier-ordre.....	51
Figure IV.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.....	52
Figure IV.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin pour le modèle diffusion intra-particulaire.....	53
Figure IV.11 : isotherme de Langmuir du méthyle orange sur le kaolin.....	55
Figure IV.12 : isotherme de Freundlich du méthyle orange sur le kaolin.....	56



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'élément principal sur terre, elle représente plus de 73% de la surface terrestre, elle est sous forme salée ou douce, cet élément est principalement responsable de la survie de tous les êtres vivants (animaux et végétaux). Malheureusement, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution.

Ces dernières années, des pollutions extrêmement dangereuses se sont produites sur la terre en général et sur l'eau en particulier. Pollution du sol et de l'eau causée par des activités humaines intentionnelles ou accidentelles résultant de la libération de produits chimiques industriels tels que des colorants, des composés phénoliques et de produits chimiques agricoles tels que des pesticides et des engrais.

Les composés aromatiques sont désormais considérés comme des micropolluants cancérigènes, même s'ils sont présents à l'état de traces. Les eaux usées de l'industrie textile sont également contaminées par des micropolluants organiques, par exemple, pour améliorer la teinture il est nécessaire d'utiliser un excès de colorant, ce qui entraîne une augmentation de la concentration de ces polluants dans les eaux usées peu biodégradables, rendant le traitement biologique difficile.

À cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années...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 rentable pour l'élimination des colorants et est devenue la méthode analytique de choix, très efficace et facile à utiliser.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un colorant, et de valoriser une argile naturelle algérienne très abondante. Dans ce contexte, nous avons étudiés et tester l'efficacité de l'adsorption du colorant méthyle orange contenue dans les solutions aqueuses par le kaolin de gisement de Guelma.

Notre étude contient quatres chapitres:

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliothèque sur les colorants qui ressemble des données essentielles et quelques exemples.

Le second chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide liquide sans réaction chimique. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption qui nous avons utilisé dans l'interprétation de nos résultats.

Le troisième chapitre présente un aperçu bibliographique sur la structure et les propriétés générales des argiles naturelles et leurs domaines d'application.

Le quatrième chapitre qui est étudié l'influence des différents paramètres sur l'adsorption de méthyle orange telle que : le temps d'équilibre, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorants et validation les différents modèles des isothermes et les modèles de la cinétique.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.



Chapitre I

Les colorants

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre, d'une part nous allons donner une présentation bibliographique sur les colorants. Quelques généralités, leurs types et les différentes familles. D'autre part, nous allons expliquer les effets toxiques de ces substances vis-à-vis l'environnement et l'humanité. Enfin nous allons proposer des méthodes de traitements.

I.2. Définition

Les colorants sont des composés colorés possédant une partie chromophore et des groupements chimiques permettant d'interagir soit avec la fibre soit avec leur milieu solvant. Les colorants sont donc soit solubles, soit dispersibles dans un liquide (généralement l'eau). Ils ont la capacité de se fixer sur un matériau fibreux par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogènes, ou de Van der Waals) ou simplement par incorporation en masse dans le matériau de type thermoplastique (pigments colorés incorporés dans la structure du polymère lors de sa fabrication). Le terme « colorant » est utilisé pour décrire deux types de substances différentes :

La molécule de colorant est composée de la partie autochrome et de la partie chromophore. Il s'agit d'un composé coloré qui doit présenter impérativement une affinité pour la fibre et/ou le filament à teindre (propriété d'« attraction » physico-chimique du colorant pour le substrat). Chaque colorant est référencé comme substance chimique pure avec un numéro de classification que l'on peut retrouver dans la base de données « Collor Index » (CI). La classification est établie selon le type d'application et la structure chimique. La seule connaissance du numéro CI n'est pas suffisante pour caractériser l'ensemble des propriétés de la molécule colorante, elle doit être complétée par un numéro de CAS qui est une condition préalable à l'évaluation de la toxicité.

Le produit colorant peut être défini comme le mélange commercial de la molécule de colorant et de ses excipients (auxiliaires de formulation du colorant, agents conservateurs, agents de protection, de solubilisation, de dispersion...). Les produits auxiliaires courants de formulation des colorants comprennent des sels, des solvants, des agents de dépoussiérage, des conservateurs, des chélateurs, des dispersants et des tensioactifs. Ainsi, un produit colorant est caractérisé par un nom de marque et une extension, par exemple, « NOVACRON Blue 4R » désigne un colorant réactif produit par le fournisseur de colorants Huntsman et (DIANIX CYANINE B...) [1].

I.3. Histoire des colorants

Depuis les débuts de l'humanité, les colorants sont utilisés dans pratiquement tous les domaines (industrie, peinture, textile, habillement) d'origine naturelle et végétale. Ces colorants sont tous composés aromatiques et sont dérivés principalement de plantes telles que l'alizarine et

l'indigo. En 1856, l'industrie des colorants synthétiques est née lorsque le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu le premier produit synthétique matière colorant et l'a nommé Mauve (aniline, le colorant basique). Après cette tentative d'autres colorants sont apparue sur le marché. Au 20 ème siècle, les colorants synthétique ont remplacé presque entièrement les colorants naturels, selon la production mondiale des colorants estimée à plus de 800.000 tonne /an [2].

1.4. Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement[3] :

- pigments (industrie des matières plastiques).
- encre, papier (imprimerie).
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- carburants et huiles (industrie automobile etc...).
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical...etc.

1.5. Classification des colorants

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastique, etc....) [4]. Les colorants peuvent être également classifiés suivants leur solubilité [5].

1.5.1. Classification chimiques

Les classements des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore ainsi on distingue [4].

1.5.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6].

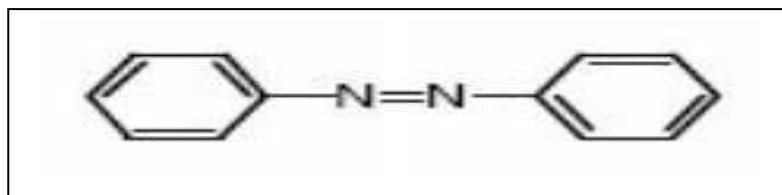


Figure I.1 : Structure de colorant azoïque

1.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène prouve que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $>C=O$. On les obtient par la substitution de l'atome d'hydrogène par des groupements hydroxyles et amino [4].

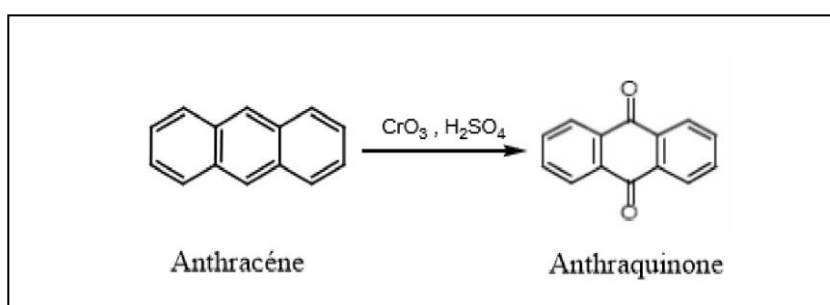


Figure I.2 : Squelette anthraquinoniques.

1.5.1.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [7].

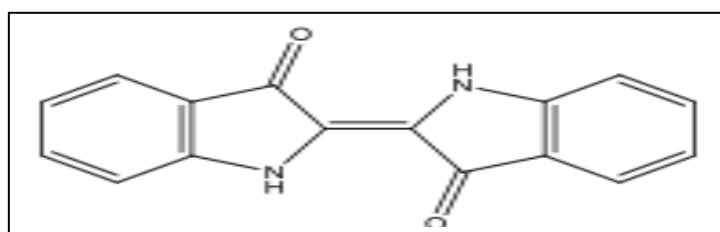


Figure I.3: Structure de colorant indigoïde

1.5.1.4. Les colorantstriphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [8].

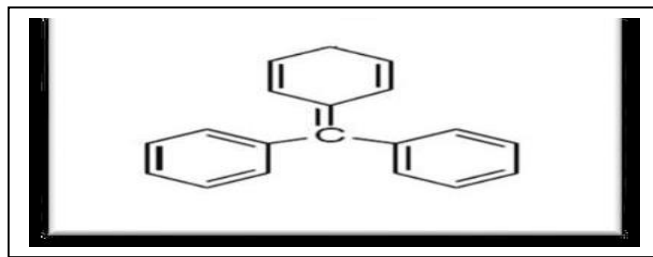


Figure I.4: La formule chimique de triphénylméthanés.

1.5.1.5. Les colorants xanthènes

Dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, ...etc[9]. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [4].

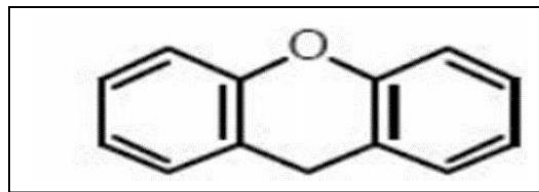


Figure I.5: Structure de colorantxanthènes.

1.5.1.6. Les colorants Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...etc.)[9]. Elles sont de couleur verte turquoise [11].

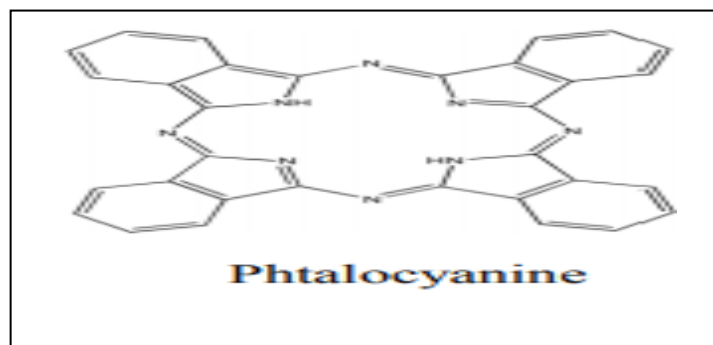


Figure I.6: Structure de colorant Phtalocyanines.

I.5.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [6].

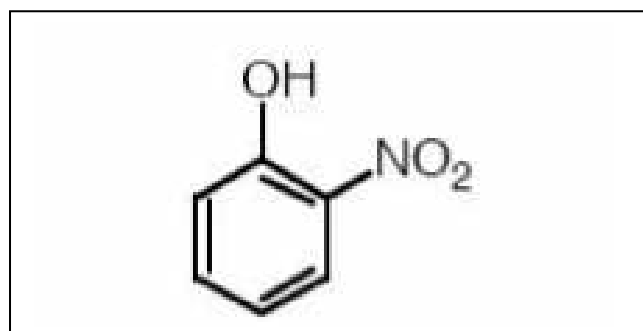


Figure I.7: Structure de colorant nitré et nitrosé.

1.5.2. 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 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[12].

I.5.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, 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 [13].

I.5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques. Ils sont caractérisés par une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [14].

I.5.2.3. Les colorants mordants

Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de régir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [13]. Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine, la soie, le coton, le papier, l'encre et le cuir [14].

I.5.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont habituellement des colorants insoluble dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduits en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur[15]. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [12].

I.5.2.5. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phatocyanine. Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement [14].

I.5.2.6. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont des colorants synthétiques pour substrats hydrophobes.

Ils sont couramment appliqués en tant que mélanges commerciaux dans la coloration des textiles. Ils sont souvent utilisés en grande quantité. Ils sont définis comme étant essentiellement insolubles dans l'eau. Ces colorants sont utilisés sur les fibres de polyester, polyamide et acrylique [16].

I.5.2.7. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres [14]. Ils se distinguent par leur

affinité pour les fibres cellulosique sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [15].

I.6. Toxicité des colorants

Plusieurs travaux de recherche confirmées que les colorants sont toxiques et nocifs pour l'homme et leur environnement, sa toxicité liée à leur structure chimique qui sont difficilement biodégradables par les microorganismes.

I.6.1. Mutagénicité/Carcinogénicité

Les études effectuées sur les colorants démontre qu'ils sont des causes principales des maladies qui peuvent être cancérigène, mutégenes et tératogènes par exemple les amines cancérigènes pour les azoïques.

I.6.2. Leutophisation

Sous l'influence de micro-organismes, divers ions peuvent être libérés dans l'environnement naturel tel que les phosphates, qui sont utilisés comme détergents lors du processus de finition, ou les nitrates, qui sont appliqués sous l'influence de micro-organismes sur les colorants et autres. Ces ions minéraux, placés en très grande quantité, peuvent devenir toxiques pour la vie des poissons et affecter la production d'eau potable. Leur absorption par les plantes aquatiques accélère la dispersion des anarchistes et conduit à un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse dans les couches les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [7].

I.6.3. Sous -oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [17].

I.6.4. Couleur, turbidite, ouduer

Dans les cours d'eau l'accumulation des matières organiques engendre de mauvaise goût, prolifération bactérienne, odeur pestilentielle et coloration anormal. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 6-10g /L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants sont des obstacles pour la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [7].

I.6.5. La bioaccumulation

L'accumulation des organismes expliquée par l'absence des mécanismes spécifique, pour empêcher la résorption d'une substance ou bien pour l'élimination une fois qu'elle absorbée. Alors l'homme parmi les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [17].

I.7. Méthodes du traitement les effluents textiles

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. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. 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 se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique) [18].

Tableau I.1 : Méthodes de traitement des colorants.

Chimique	Physique	Biologique
Oxydation	Précipitation	Traitement aérobie
Réduction	Adsorption	Traitement anaérobie
Méthode complexométrique	Osiose inverse, filtration	
Résine échangeuse d'ions	Incinération	

I.7.1. Méthode biologique

Cette méthode consiste en la décomposition des polluants organiques présents dans l'eau par des micro-organismes. Il existe deux méthodes de biodégradation [19] :

I.7.1.1. Traitement aérobie

Les bactéries et les champignons sont parmi les types de micro-organismes les plus étudiés pour le traitement des déchets textiles. Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue

activée, en conditions aérobies, les enzymes sécrétées par les bactéries et autres microorganismes présentes dans les eaux usées décomposent les polluants organiques en une boue qui sédimente. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après centrifugation. Cette technique n'est pas suffisamment efficace pour les rejets textiles car de nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs sont résistants à la biodégradation, et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [20].

I.7.1.2. Traitement anaérobique

La méthode de traitement anaérobie est utilisée pour décomposer les polluants organiques par des micro-organismes en l'absence d'oxygène. Il forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Cette méthode de traitement est très efficace pour éliminer les effluents, en particulier ceux qui contiennent un pourcentage relativement élevé de DCO. Depuis d'autres climats, pour certains colorants, notamment les colorants azoïques, la décomposition anaérobie entraîne la formation d'amines qui sont plus toxiques des composés primaires [19].

I.7.2. Méthode physique

Les méthodes de traitement physique sont des techniques de séparation qui permettent de séparer les solides en suspension et les polluants organiques de l'eau. Parmi ces méthodes figurent les suivantes [21]:

I.7.2.1. Méthode physique-chimique

C'est un phénomène physique ou chimique auquel les molécules adhèrent (adsorbent) et on le retrouve dans les déchets liquides ou gazeux à la surface de la matière solide (stimulants). Ce processus de séparation très efficace est utilisé pour décolorer les eaux usées qui comprennent de nombreux types de colorants différents. La haute affinité, la capacité de sorption des composés et la capacité de régénération de l'absorbant sont des propriétés clés qui doivent être prises en compte lors de la sélection d'un adsorbant efficace pour une large gamme de colorants. Cependant, son prix élevé et la difficulté de son renouvellement limitent son utilisation dans le traitement des teintures. De plus, la recherche de nouveaux absorbants naturels économiquement rentables et efficaces et leur développement pour traiter les systèmes environnementaux est un grand défi. Les absorbants biologiques tels que les déchets agricoles, forêts, les algues ont montré une rentabilité prometteuse pour l'élimination des colorants [21].

I.7.2.2. Coagulation floculation

La coagulation et la floculation sont des processus qui accélèrent la séparation par gravité des particules en suspension dans l'eau. Cette méthode est utilisée lorsque la décantation naturelle des suspensions dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace. Ces solides en suspension ont une charge négative qui crée une répulsion vers eux et les empêche de former une masse importante appelée floccs qui peut se déposer sous leur poids. La seule façon de les éliminer est d'ajouter un coagulant au milieu. Les plus couramment utilisés sont le chlorure ferrique (FeCl_3), l'aluminate de sodium (NaAlO_3), qui déstabilisent ces particules chargées négatives en les retirant et en les laissant frapper. La floculation est responsable de leur agglomération en agrégats qui sont éliminés par filtration et/ou décantation. D'autres floculants tels que la silice activée (Si) ou les poly électrolytes peuvent être utilisés pour alourdir le floc et le rendre résistant au floc. La structure chimique du colorant a un impact majeur sur la purification de l'eau, avec une coloration complète obtenue grâce à une combinaison de polyaluminium et d'un floculant naturel pour réduire la formation de tartre [21].

I.7.2.3. Méthode Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. La nano-filtration 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. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [22].

I.7.3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.

- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [46] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorures de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhane comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme[23].

I.8. Méthyle orange

I.8.1. Définition

L'orange de méthyle est un indicateur de pH couramment utilisé dans les titrages en raison de son changement de couleur distinct et distinct. Parce qu'il change de couleur à un pH modérément acide, il est généralement utilisé pour les titrages acides. Contrairement à l'indicateur universel, le méthyle orange n'a pas un spectre complet de changements de couleur. Mais il a une fin plus nette. Dans une solution qui devient moins acide, Méthyle le Orange passer du rouge à l'orange et enfin au jaune, l'inverse est vrai dans une solution qui est devenue plus acide. Tous les changements de couleur se produisent dans un environnement acide. En acide, il est rougeâtre et en alcalin, il est jaune. Le méthyle orange (MO) est l'un des acides aminés/acides aminés bien connus et est largement utilisé dans les industries du papier, de l'imprimerie, du textile, de la pharmacie et des laboratoires. Le colorant anionique méthylorange appartient au groupe des colorants azoïques. Le groupe azoïque des colorants contient de l'azote dans la molécule. La présence du groupe azoïque (N=N) sur MO et sa faible biodégradabilité en font un sujet d'intérêt pour les sciences de l'environnement [24].

I.8.2. Caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange

Caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange dans le tableau suivant:

Tableau I.2:Caractéristiques physiques et chimiques de méthyle orange.

État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre fine de couleur orange. Inodore
Limite de détection olfactive	pas disponible
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
Poids moléculaire	327.34
Densité	1.0
Point de fusion	>300°C
Point d'ébullition	pas disponible
Pression de la vapeur	pas disponible
Densité spécifique de la vapeur	11.3
Solubilité	Peu soluble dans l'eau et l'alcool
Pourcentage de volatilité	0
pH.	pas disponible

I.8.3. La Structure de méthyle orange

La structure de méthyle orange est :

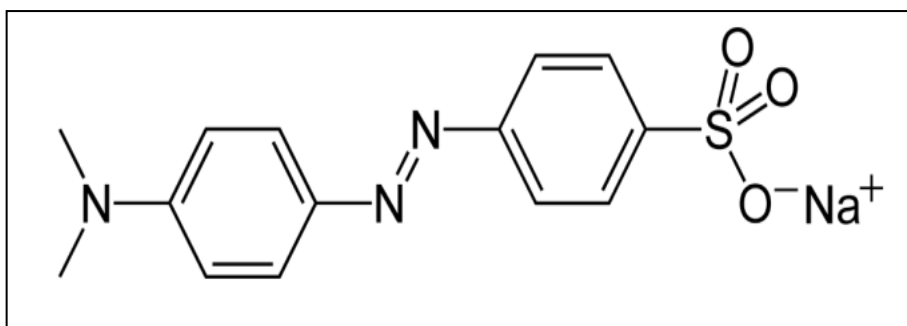


Figure I.8:La Structure de méthyle orange.

I.9. Conclusion

Notre étude bibliographique a mis en évidence certains colorants qui sont des matières organiques importantes dans nombreux secteurs industriels, ainsi que les effets toxiques de ces substances, afin de réduire cette procédés toxicité il faut choisir l'une des méthodes de traitements disponibles.

Chapitre I

BIBLIOGRAPHIE

[1] [HTTPS://WWW.TECHNIQUES-INGENIEUR.FR/](https://www.techniques-ingenieur.fr/)

[2] NACIB BOUTAINA, Solution aqueuse par une bentonite purifiée, Mémoire de Mester, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2019.

[3] ARAR SOUMIA, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de Mester, UNIVERSITE LARBI BEM M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2016.

[4] BAHOU ABDALLAH, HALA NESRADINE, Modélisation par la méthode du plan d'expériences de la capacité d'adsorption des colorants par des microsphères préparées par la méthode de pulvérisation séchage, Mémoire de Mester, UNIVERSITE AHMED DARAI AADRAR, 2021.

[5] DJEBABRA BADIS, LAMRI NOUR EL ISLEM, Élimination du colorant Rose Bengale en solution aqueuse par adsorption sur un charbon, Mémoire de Mester, UNIVERSITE LARBI BEM M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2021.

[6] HOURI RANIA, KEBAILI MAROUA, MOGDAD SARA, Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, Mémoire de Mester, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA, 2020.

[7] RAOUF BJEBAR, Etude de la décoloration du (BM) en milieu hétérogène et homogène, Mémoire de Mester, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2019, 6

[8] AIDA OUI DOUNIA, KOUADRI ABLA, Dégradation d'un colorant le gentiane violet par la technique de l'électrocoagulation, Mémoire de Mester, UNIVERSITE A.M OULHADJ-BOUIRA, 2018.

[9] B. Hedi, B. Boughazala, D. Dorra, B. Daniel, CH. Liela, M. Ridha, journal of water science (Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement) volume 24, novembre 3.2011

[10] LAOUBI CHAIMA, NACER HOURIA, La dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO₂/Ultraviolet), Mémoire de Mester, UNIVERSITE LARBI BEM M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2017.

[11] MILOUDI WISSAM AMINA, Etude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites activées, Mémoire de Mester, UNIVERSITE ABOU-BEKER BELKAID-TLEMCEN, 2018.

[12] AMEL ALOUI, étude de la photo décomposition de colorants industriels par le Tio₂ en solution aqueuse, Mémoire de Magister, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTIN, 2010.

- [13] LAMRI NAIDJA, élimination du colorant orange il en solution aqueuse par voie photo chimique et par adsorption, Mémoire de Magister, UNIVERSITEMENTOURI DE CONSTANTIN, 2010.
- [14] AHLEM DJEMAI, étude de l'adsorption de colorants par la diatomite Algérienne, Mémoire d'ingénieur, ECOL NATIONAL POLYTCHNIQUE, 2022.
- [15] ALOUI HICHAM, BERNOU OUSSAMA, adsorption de la fuchsine basique sur des adsorbants naturels, Mémoire de Mester, UNIVERSITE A.M.OULHADJ-BOUIRA, 2020.
- [16] AMINA TALHI, élimination d'un Colorant Industriel par des Méthodes Physico-chimiques Cas du Noir Acide 210, Thèse de doctorat, UNIVERSITE DES FRÈRES MENTOURI-CONSTANTIN, 2021.
- [17] SABRINA KHENCHELAOU, élimination des colorants par procédé d'oxydation UV / H₂O₂, Mémoire d'ingénieur, ECOL NATIONAL POLYTCHNIQUE, 2012
- [18] MEHDI FATIMA, Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), Mémoire de Mester, UNIVERSITE ABOU-BEKER BELKAID-TLEMCEN, 2014.
- [19] BENTAHAR YASSIN, caractérisation physico-chimique des argiles marocaines application de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI, 2016.
- [20] BERKANE NABILA, développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU, 2019.
- [21] BENABBAS KHALED, Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant, Thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2020.
- [22] HADJ ABDELKADER, BENSELKA NAÏMA, Synthèses d'argiles anioniques ((MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE LA SEINCE TECHNOLOGIE, 2015.
- [23] NECIB BOUTAINA, Élimination D'un Colorant Basique en Solution Aqueuse Par une Bentonite Purifiée, Mémoire de Mester, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2019.
- [24] TIR MABROUKA, KADRI SAMAH, Elimination du colorant (Méthyle orange) Par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), Mémoire de Mester, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR-EL-OUDE, 2018.



Chapitre II

Généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, en fin, le terme désorption a été proposé en 1909 par Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [1].

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou un solide et un liquide. Le phénomène est généralement pour toutes les surfaces.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

Aux interfaces les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique [2].

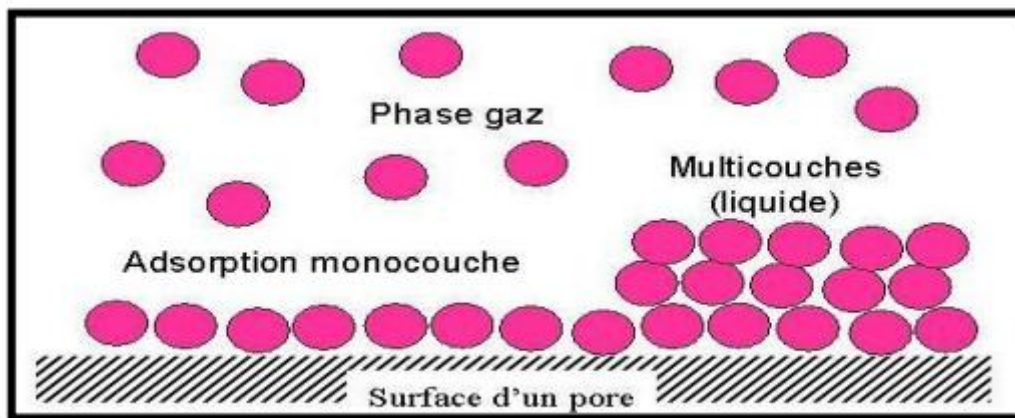


Figure II.1: Phénomène d'adsorption

II.3. Types d'adsorption

Selon l'importance des énergies introduites entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique et déterminer deux types d'adsorption.

II.3.1. Adsorption physique

Adsorption physique ou physisorption : La physisorption est un phénomène dans lequel les molécules d'adsorbate sont liées à la surface de l'adsorbant principalement par les forces de van der Waals (liaison électrostatique). Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est entièrement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). L'adsorption physique est rapide et implique des forces intermoléculaires relativement faibles agissant entre deux particules adjacentes. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique qui conduit à la formation de plusieurs couches : la première couche est le résultat d'interactions adsorbate/adsorbant, tandis que les couches suivantes sont associées à des interactions adsorbate/adsorbate [3].

II.3.2. Adsorption chimique

Adsorption chimique ou chimisorption : Elle se produit à la suite d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorption qui forment la surface d'un solide et les molécules dissoutes. Ces forces attractives chimiques provoquent le transfert ou l'accumulation d'électrons et, par conséquent, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'une liaison chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et est associé à une énergie de conversion élevée [3].

Tableau II.1 : Distinction 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 chimique	Physique Van der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Processus très Spécifique
Spécificité	Processus non Spécifique	Lente, irréversible
Désorption Facile Difficile	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou Multicouches	Uniquement monocouche

II.4. Effet des différents facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Parmi ces facteurs, on peut citer [4]:

II.4.1. La surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre fondamental pour caractériser les solides et les matériaux poreux. Il est évident que le but est de conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette valeur désignant la surface disponible exprimée en unité de masse d'adsorbant [5].

II.4.2. Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [4].

II.4.3. La concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich [4].

II.4.4. La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [4].

II.4.5. La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [4].

II.4.6. La nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par

ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [3].

II.4.7. Température

On parle de physisorption, le phénomène est exothermique et les résultats sont bien meilleurs lorsque le milieu est à basse température. En revanche, la chimisorption est endothermique [5].

II.5. Mécanisme d'adsorption

Lorsqu'une substance est adsorbée sur un corps solide, la masse de molécules est transférée de la phase liquide au cœur de l'adsorbant de telle manière que : Ce processus se déroule en plusieurs étapes au sein du grain d'adsorbant.

L'adsorption se produit principalement en trois étapes [6]:

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide Remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à Travers les pores.
3. Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de La diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain D'adsorbant.

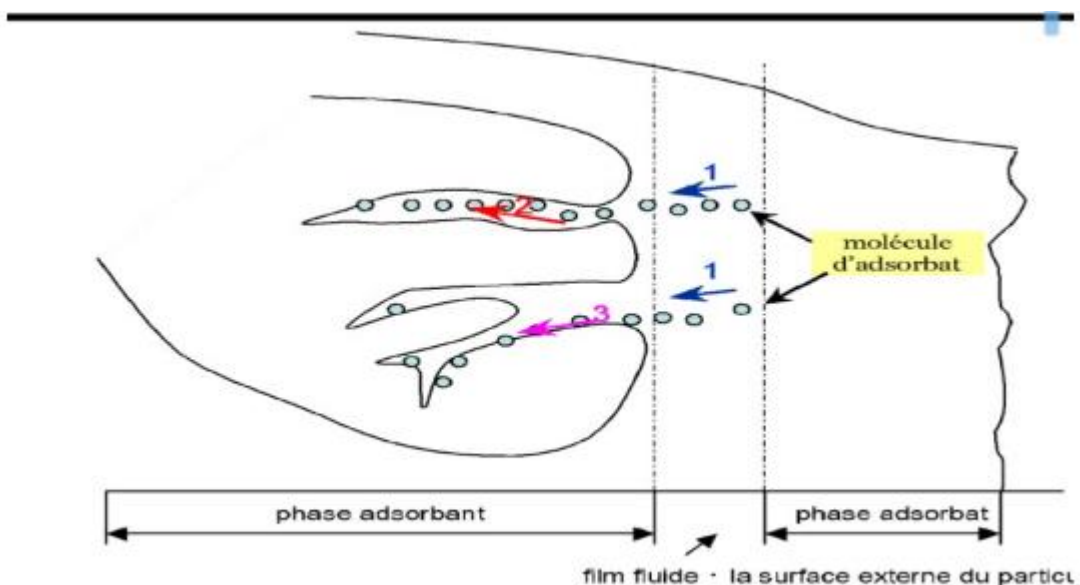


Figure II.2: Mécanisme d'adsorption

II.6. 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 [7] :

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

II.7. Isotherme d'adsorptions

L'étude de l'adsorption de gaz par un solide vise essentiellement à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide à analyser. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend du type de gaz et le solide, de température T et pression de vapeur P

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

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 [8].

II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

La forme de la courbe isotherme change en fonction du couple d'adsorbat testé. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été rapportées par Gilles et al[8].

- **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 °A.

- **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 °A

- **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 °A. La pente croit a 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-à-dire que la poly couche 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.

De présents cinq types d'isothermes dans la figure:

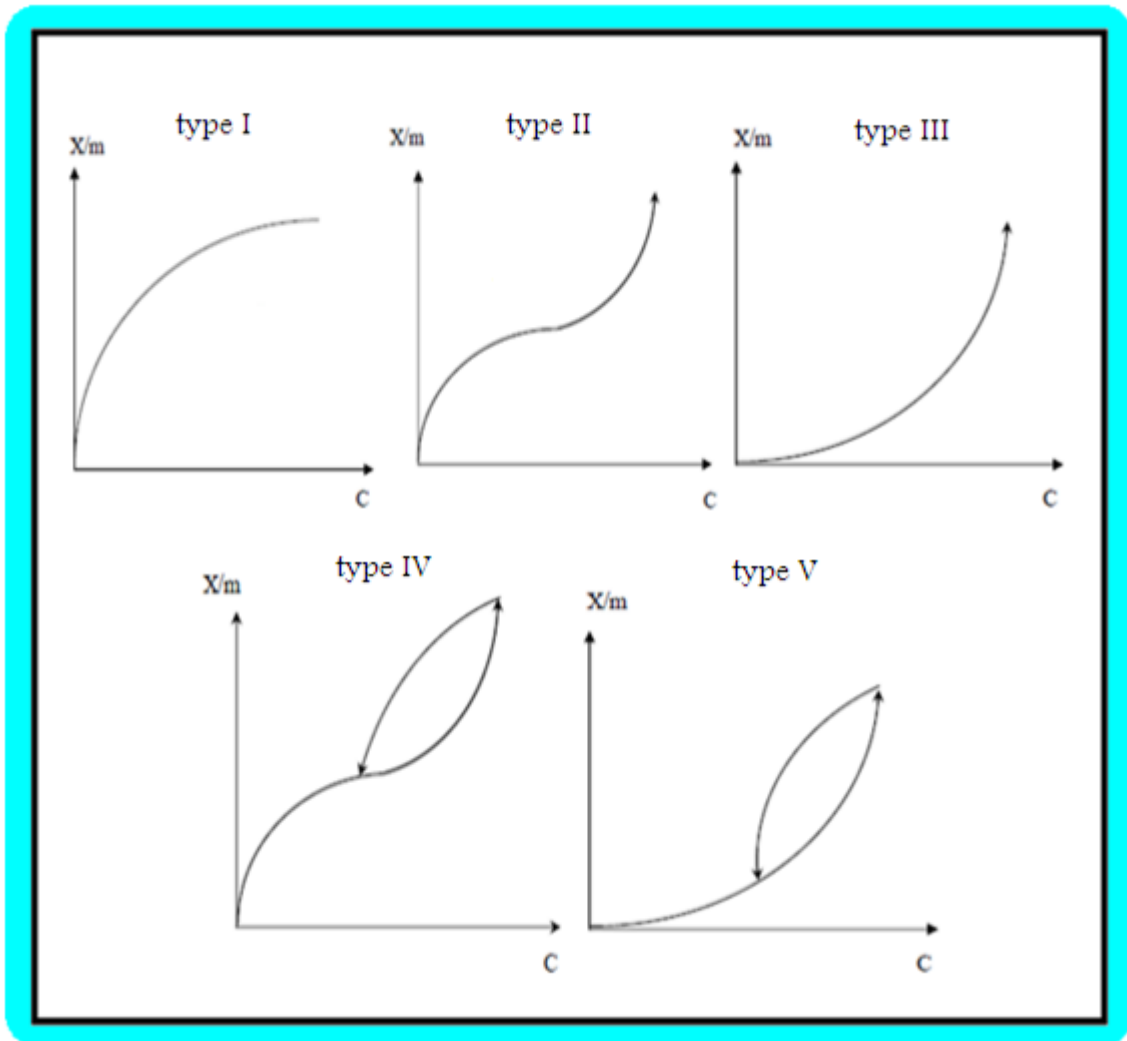


Figure II.3: Les différents types d'isothermes d'adsorption.

II.7.2. La Cinétique d'adsorption

II.7.2.1. étape de 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 adsorbant de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (i.4), fait intervenir les étapes suivantes [9]:

- 1^{ère} étape : transfert de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Étape très rapide.
- 2^{ème} étape : transfert de l'adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Étape rapide.

- 3^{ème} étape : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Étape lente.

3a : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

3b : à l'état libre, par diffusion de pore.

- 4^{ème} étape : adsorption dans un micropore. Étape très rapide.

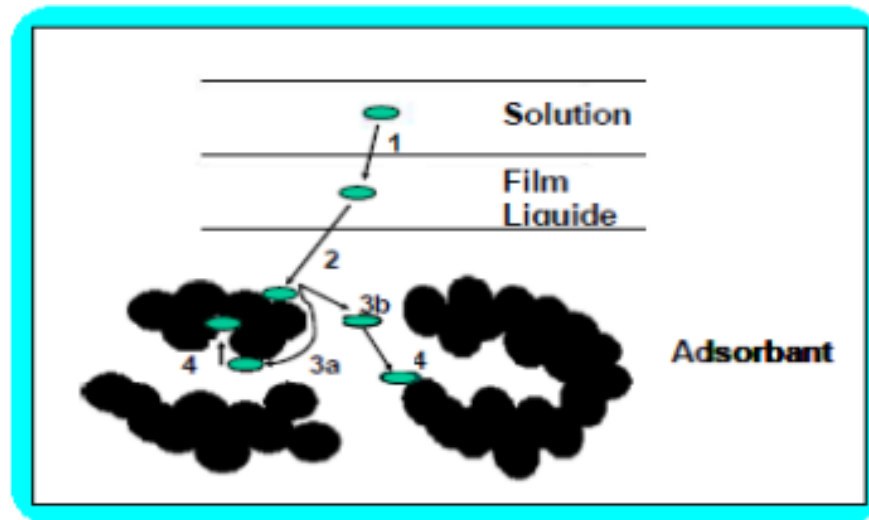


Figure II.4: Les étapes de la cinétique d'adsorption.

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 [10].

II.7.2.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption dépend des conditions du système et des interactions adsorbant adsorbat, aussi elle s'intéresse à deux éléments le temps de rétention et le mécanisme pour déterminer le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption. Afin d'étudier la cinétique d'adsorption on détermine d'abord la quantité adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [11]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Avec,

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de l'adsorbant (L)

C_0 : concentration initiale ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_e : concentrations à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

Après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant l'équilibre de fixation va être établi. La détermination de la constante de vitesse est à partir des modèles mathématiques [15].

La constante de vitesse d'adsorption K_v est exprimée par la relation suivante [11]:

- Pseudo premier ordre

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{II.2})$$

- Pseudo second ordre

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.3})$$

Avec,

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

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K' : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{min}/\text{mg}$)

K_v : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min^{-1})

II.8. Modèles mathématiques des isothermes d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Chacun de ces modèles est donné sous forme d'une équation paramétrée.

II.8.1. L'isotherme de Langmuir

C'est un modèle conceptuel : on suppose que les molécules adsorbées forment une monocouche et occupent une portion αS de la surface S . La théorie de Langmuir implique en fait :

- Il n'existe qu'un seul type de site d'échange à la surface ;
- Il ne peut y avoir adsorption que d'une seule molécule par site d'adsorption ;

- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- L'adsorption est réversible ;
- L'énergie d'adsorption est constante ;
- L'absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = q_m \cdot K_L \cdot \frac{C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{II.4})$$

Où :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'absorption) (mg/g) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

q_m : Capacité d'absorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;

K_L : Coefficient d'adsorption ($L \cdot mg^{-1}$) c'est la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant.

Le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II.5})$$

Où

C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat ($mg \cdot L^{-1}$) ;

L'équilibre est dit [12]:

- Irréversible : $R_L = 0$;
- Linéaire : $R_L = 1$;
- Défavorable : $R_L > 1$;
- Favorable : $0 < R_L < 1$.

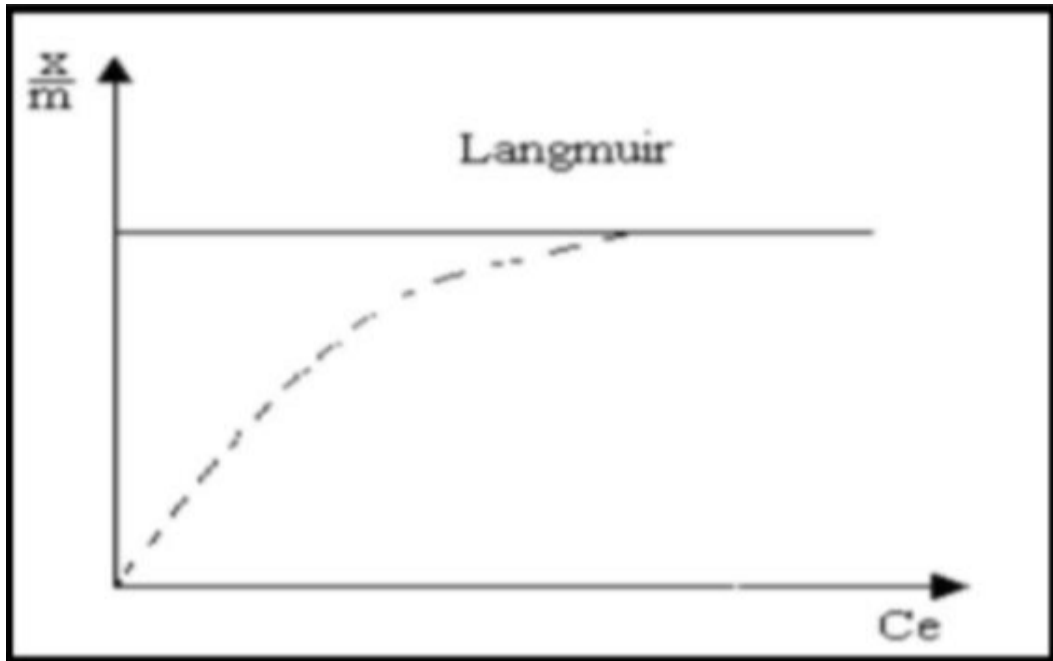


Figure II.5: Allure de la courbe d'isotherme de Langmuir.

II.8.2. Isotherme 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. Le modèle de Freundlich se présente sous la Forme :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.6})$$

Où K_F : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire selon l'équation:

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F (\text{II.7})$$

La valeur $\frac{1}{n}$ de représente l'intensité d'adsorption, qui informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant.

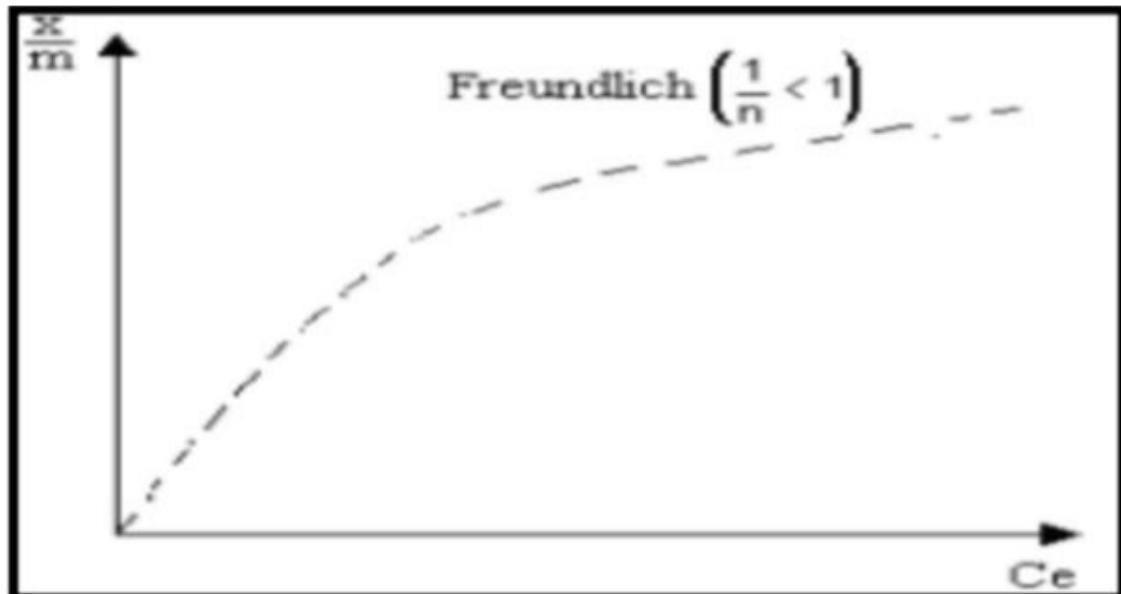


Figure II.6: Allure de la courbe d'isotherme de Freundlich.

II.8.3. isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que l'logarithmique, comme appliqué dans l'équation Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [13]:

$$q_e = \frac{RT}{bT} \ln (A T C_e) \quad (\text{II.8})$$

Où

bet A sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : Constante des gaz l'universel (8,314 KJ/mol).

C_e : La concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L)

T : La température absolu.

II.9. Les adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux avec des surfaces spécifiques élevées (de 100 m^2/g à 1000 m^2/g) qui déterminent les propriétés de surface externe telles que la surface spécifique et la porosité. Une grande surface spécifique est préférable à une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface Interne de l'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par distribution de taille de pores puis de sélectionner tel ou tel adsorbant pour une séparation spécifique[14].

Chapitre II Généralité sur l'adsorption

Tableau II.2. Différents types d'adsorbants.

	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
Les charbons actifs	- Charbon ou matériau végétal.	<ul style="list-style-type: none"> - préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
Les zéolithes	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO ₂ M, n SiO ₂).	<ul style="list-style-type: none"> - cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
Les aluminés activées	Al ₂ O ₃ , 0,5 H ₂ O.	<ul style="list-style-type: none"> - produit de synthèse. - surface couverte de groupements AlOH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300 m² /g.
Les gels de silice	(SiO ₂) _n , (H ₂ O) _X	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé hydrothermal. (formation du [Si(OH)₄] puis polycondensation progressive) - surface couverte de groupements SiOH. - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800 m² /g.
Le noir animal	Os d'animaux	<ul style="list-style-type: none"> - Carbonisation en absence d'air - Surface spécifique de l'ordre de 120m² /g.
Les argiles activées	Des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes.	<ul style="list-style-type: none"> - Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - Structure cristalline différente de celle des zéolithes.

II.10. Conclusion

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. De nombreux outils sont disponibles pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de masse dans les substances pures et les mélanges. L'influence des paramètres de fonctionnement peut également être intégrée dans les considérations d'application de la technologie d'adsorption. L'avenir conduira certainement au développement de nouveaux adsorbants encore plus sélectifs, plus faciles à régénérer et moins chers. La prédiction des propriétés reste un point faible des connaissances actuelles qui s'amélioreront sans doute dans les années à venir avec le développement de la modélisation moléculaire.

Chapitre II

Références :

- [1] EMNA ERRAIS, réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de L'adsorption de colorants anioniques, thèse du diplôme de docteur, université de STRASBOURG (géochimie de l'environnement), 2011.
- [2] NACIB BOUTAINA, élimination d'un colorant basique en solution aqueuse par une bentonite purifiée, Mémoire de master, université BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2019.
- [3] ZeghacheHadjer, Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux<<charbon actif>>, Diplôme de DOCTORAT, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, 2019.
- [4]GFARBI HANANE KHERIRA, GUENTRAH KHADIDJA, isothermes d'adsorption d'une polluant de l' industrie textile, Mémoire de master, université ABDEL HAMID BEN BADIS-MOSTGANEM, 2021.
- [5] Amourache-Benmaazouz Mounia, Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpura* hébergé par *Elytrigia repens L*: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études, DIPLOME DE DOCTORAT, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [6]Chaheb.N, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master, Université Biskra, 2016.
- [7]Medkhel Abdallah, adsorption du bleu méthylène par charbon actif, mémoire de master, université Echahidhammalakhdar-El oued, 2018, p 21
- [8] GUSMIA SOUAD, l'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Mémoire de master, Université MOHAMED KHIDER-BISKRA, 2015.
- [9]Digue-BP76, 2008. 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, 2007,
- [10]SchrotterJ-C.Daines C. Bozkaya B. Elimination de la matière organique dans les concentras membranaires, Anjou Recherche Chemin de la Digue BP76, 2008.
- [11]MILOUDI WISSAM AMINA, Etude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites activées, Mémoire de Mester, UNIVERSITE ABOU-BEKER BELKAID-TLEMCEN, 2018.
- [12] MOHAMED YAHIAOUI ASMA, élimination d'un colorant par adsorption sur l'amidon, Mémoire de Mester, Université MOHAMED EL BACHIR EL LBRAHIMI DE BORDJ BOU Arreridj, 2021.

[13] FEDALLE IMANE contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène, sur des matériaux argileux modifiés, 2016.

[14] OUIKENE SAMIR, CHEMEUR NAWEL, étude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive, Mémoire de Mester, UNIVERSITE MOULOUE MAMMERI, 2015.



Chapitre III

Les argiles

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons donner une présentation bibliographique des argiles, leur origine.

Cela devra permettre ensuite d'étudier la structure d'argile, leur type et aussi parler de classification d'argile selon la structure chimique et le couleur.

III.2. Définition

Le mot argile provient du Latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec *argillos*, la Racine, Argos, signifie « d'une blancheur éclatante ». Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile".

Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristallines, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leur composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes [1].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires, le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique [2].

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [3].

Les impuretés sont constituées de:

- Oxydes et hydroxydes de silicium: (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferri-fères: 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.

III.3. Origine et composition

Le son sort du sol dans un mouvement continu. Ils apparaissent dans trois configurations principales tout au long. Le premier concerne la simple détérioration des roches par l'érosion. De nombreux phénomènes sont caractérisés par l'érosion des sols: la pluie, le vent, le gel, le dégel, les vagues, et bien d'autres phénomènes considérés comme des phénomènes naturels sous-tendent la formation de boue. Le deuxième processus est appelé néoformation, il correspond à la formation du minéral. Par contact, les matériaux transportés par la nappe phréatique se combinent pour former une structure minérale. Le troisième mécanisme correspond au processus de minéralisation qui se produit par

décomposition (perte de l'équilibre du sol) ou accumulation d'ions minéraux argileux (accumulation de sédiments dans une masse d'eau due à un transport excessif d'eau) [4].

III.4. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en Feuillet, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème "phullon" issu du grec signifiant: qui a l'aspect de feuille), et sont classés Selon leur microstructure. Ces cristallites d'argile sont formées par l'empilement parallèle de couches élémentaires dont la charpente est principalement composée d'ions d'oxygène et d'hydroxyde, alors que les plus petits cations sont localisés dans les cavités de la charpente. Cet empilement de feuillets élémentaires est ordonné comme suit[5]:

- Les plans sont constitués d'atomes.
- Les couches tétraédriques et octaédriques sont constituées de combinaisons de plans.
- Les Feuillet tétraédriques et octaédriques sont constitués de combinaisons de couches.
- Ainsi le cristal est le résultat de l'empilement de Ces couches.

La structure des argiles est représenté en figure III.1.

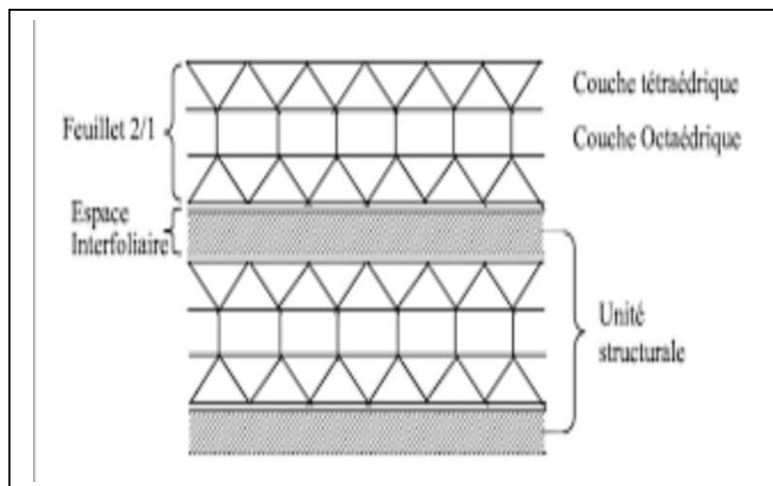


Figure III.1: Structure d'une argile.

III.4.1. La couche tétraédrique:

Est formé d'un tétraèdre (Figure III.2) au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, ensèrent un ion de silicium (Si^{+4}), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la et une sphère de la couche contiguë d'oxygène. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4.6 \AA [6].

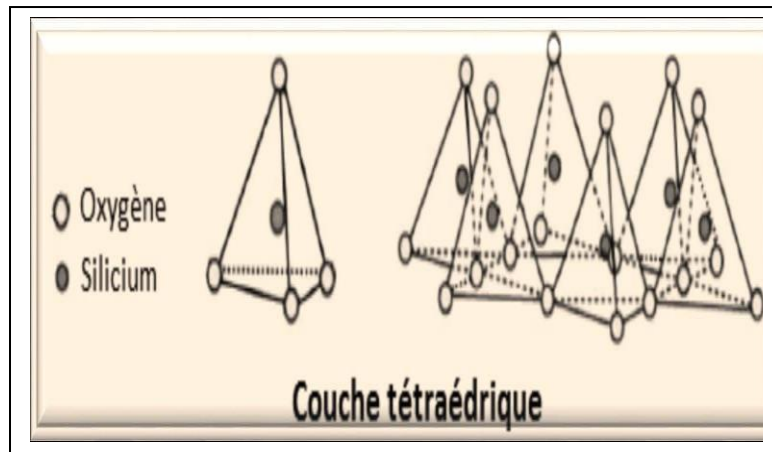
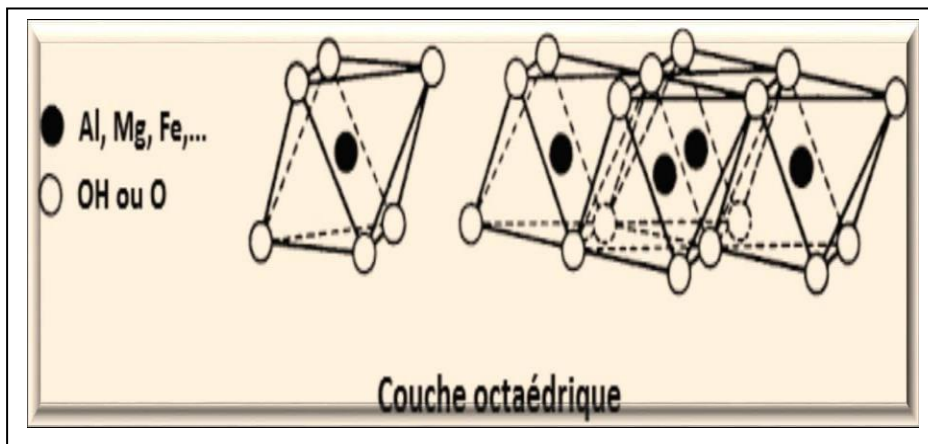


Figure III.2: Eléments structure des tétraèdres.

III.4.2. La couche octaédrique:

Est formé d'un octaèdre (Figure III.3) au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{+3}) ou deMagnésium (Mg^{+2}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couche octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5.05 Å [6].



FigureIII.3:Eléments structure des octaèdres.

III.5. Types d'argiles

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [7]:

III.5.1. Argiles sédimentaires

Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, ...etc. L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse) ou autre matière organique qui en change la couleur [7].

III.5.2. Argiles résiduelles

Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier par leur dissolution sous l'effet d'eau chargée de gaz carbonique [7].

III.6. Impuretés dans les argiles

Les argiles sont rarement pures. Ils se sont contaminés lorsqu'ils se sont déposés ou sont entrés en contact avec certaines couches, comme le lignite. Certaines de ces impuretés affectent la plasticité. D'autres sont considérés comme "fusibles", ce qui signifie que même s'ils ne sont pas eux-mêmes fusibles, ils se combinent avec des éléments d'argile pour former des éléments fusibles.

Ces impuretés sont[7]:

1. Silice à l'état de quartz de tailles très variables.
2. Désoxydants, fer, chaux, magnésie et sels alcalins.
3. Substances organiques.
4. Titane et manganèse (en petites montants).
5. Corps colloïdaux.
6. Hydrates, généralement de l'alumine.
7. De petites quantités de corps pouvant avoir un impact significatif sur certaines.
8. Propriétés de l'argile: Sulfures et sulfates, Chlorures, ...etc.

III.7. Classification des argiles

Les argiles sont classées selon deux grandes classes, la classification selon la structure chimique et selon la couleur :

III.7.1. Classification selon la structure chimique

Les argiles font partie des silicates hydratés et existent sous deux états, cristallisé (dans le cas des argiles) ou amorphe. Elles sont classées selon leurs feuilles continues ou discontinues, feuilles continues ayant une structure simple ou complexe (les feuilles sont disposées selon deux ou plusieurs distances apparentes ou réelles égales). En fonction de la nature de la feuille et de son épaisseur, on distingue les quartiers constitués de minéraux [8]:

- **Les minéraux de type 1:1** (ou T/O) ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite [4].
- **Les minéraux de type 2:1** (ou/T/O/) les feuillets sont formés de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, l'épaisseur de ces minéraux est de 10Å. Les smectites et la montmorillonite font parties de ce type [8].
- **Les minéraux de type 2:1:1** (ou/T/O/T/O) ce type est formé de deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques, ces minéraux composés par des couches succéder de type T : O : T, et une couche octaédrique non liée qui neutralise les charge portées par les feuillets, la famille qui appartient a ce type est le chlorite [8].

III.7.1.1. Le kaolin

Cette roche argileuse tire son nom du site de Kao-Ling en Chine, où elle a été découverte. Son nom vient du terme chinois « gaoling », traduit par "hautes collines". La roche est appelée kaolin et le minéral argileux est appelé kaolinite. Cette argile Blanche douce, cassante et réfractaire contient autant d'aluminium que de silice. Riche en silice et pauvre en sels minéraux, elle est utilisée dans la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est l'une des rares argiles chimiquement inertes. Cette propriété en fait un ingrédient idéal pour le papier, comme liant dans les peintures, les plastiques et même les médicaments [1].

III.7.1.2. La bentonite ou attapulgite

Le nom attapulgite provient du site d'Attapulgius, Géorgie, USA, bien qu'il ait également été découvert à Mormoiron dans le Vaucluse, en France et en Floride. Sa forme commerciale est appelée Palygorskite. Les argiles à attapulgite ou bentonite, du nom de Fort Benton aux États-Unis, se caractérisent par une forte absorption d'eau. La bentonite est d'origine volcanique et hydrothermale. Certaines bentonites sont riches en sodium, d'autres sont riches en calcium, potassium ou magnésium. Il peut être considéré comme une smectite, qui est essentiellement un type de phyllosilicate composé à 80 % de montmorillonite (SiO_2) (Al_2O_3) (H_2O)_p et d'autres minéraux tels que le quartz, le mica et le feldspath. pyrite ou calcite. En Algérie, les gisements de bentonite économiquement les plus importants se trouvent à Oran (ouest algérien). On notera en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) avec des réserves estimées à 1 million de tonnes et la carrière de Mostaghanem (Mízila) avec des réserves de 2 millions de tonnes [4].

III.7.1.3. La montmorillonite

Son nom découle d'une ville où elle s'est découverte appelée Montmorillon dans la Vienne, elle est connue depuis certaines années, elle est généralement de couleur verte, on la trouve aussi bleuté, grise et blanche, elle est plus concentrée en silice, la potasse, le fer, la soude et en oxyde de magnésium. C'est l'argile la plus commune à la vente [8].

III.7.1.4. Les illites

Son nom fait référence à l'Illinois, aux États-Unis où elle a été étudiée. Sa composition est riche en calcium (14%), en fer (9%) et pauvre en magnésium. Elle présente un bon pouvoir d'absorption environ 25 % de son poids et un faible pouvoir d'adsorption. Cette argile est retrouvée dans le nord de la France où elle est connue pour ces propriétés. Malgré sa composition, elle est tout de même de qualité inférieure à la Montmorillonite. Elle se révèle néanmoins avoir un pouvoir d'absorption important. On l'utilise en tant que cataplasme épais à appliquer sur les contusions diverses (entorses...). Ou encore pour absorber des impuretés (déchets organiques, micro-organismes...) [1].

III.7.1.4. Les Chlorites

Le mot chlorite désigne la couleur verte, vient du mot grec (chloros), il existe aussi du chlorite Rouge, jaune et blanche, la particularité de cette famille c'est l'existence d'une couche d'hydroxyde de magnésium dans l'espace entre feuillets. Ils ont une structure pareille à celle des illites et les smectites [8].

III.7.2. La classification par les couleurs

III.7.2.1. Verte

Les argiles vertes présentent une faible teneur en fer, ce sont généralement les montomorillonites, les illites et les smectites [1].

III.7.2.2. Blanche

Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. On retrouve le plus souvent des kaolinites mais également des smectites [8].

III.7.2.3. Rose

Ces roches argileuses ne sont pas retrouvées au naturel, telles quelles. Il s'agit d'un mélange d'argile rouge et d'argile Blanche. Ce mélange a pour but d'augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile Blanche tout en diminuant la concentration en fer de l'argile rouge [1].

III.7.2.4. Rouge

Généralement des illites, ces argiles sont riches en oxyde de fer. Très reminéralisantes, elles sont idéales en usage externe pour peaux imitées, fatiguées ou ternes qu'elles adoucissent et purifient [1].

III.7.2.5. Jaune

Ces illites riches en oxyde de fer et magnésium vont apaiser de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau. Appliquées en masques, la peau et les cheveux normaux l'apprécient tout particulièrement [1].

III.8. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux résultent de la petite taille des particules, de leur structure en couches et de leur charge variable[9]:

III.8.1. Charge de surfaces argileuses

La plupart des argiles, en particulier le groupe des smectites, sont principalement caractérisées par leur surface électrique, qui est due à la fois à des substitutions isomorphes et à l'environnement, résultant en deux contributions distinctes.

III.8.1.1. La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et se trouve à la surface. Il provient de substitutions isomorphes dans la couche résultant de la substitution de cations métalliques par des cations d'un autre métal de valence inférieure. Cela conduit donc à un déficit de charge à la surface des plaques, qui est compensé par la présence de cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

III.8.1.2. La 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.

III.8.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensatoires. Cela dépend à la fois de la charge continue et de la charge alternée. En fait, il mesure le nombre de cations échangeables monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée à pH 7. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (mg/100g).

Tableau III.1: valeurs de la capacité d'échange cationique principales espèces minéralogiques.

Echantillons	CEC(mg/100g)
Kaolinite	3-15
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermucilite	100-150

III.8.3. Surfaces spécifique

Il s'agit de la surface des dalles et de leurs bords, exprimée en m² ou en metre par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique se heurte à plusieurs difficultés, Disposition ou superposition des nappes non homogène et nécessitant une estimation théorique de la surface spécifique. L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais complètement désorbée, dans ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux il mesure des surfaces plus petites que dans la réalité. Cette surface apparente augmente rapidement au fur et à mesure de la désorption de l'eau contenue dans l'argile.

III.9. Conclusion

En général, les structures constituent les argiles sont les structures tétraédriques et octaédriques, nous donnons les différents types de minéraux argileux le plus par du temps le comportement de la plus part des dépôts d'argiles est gouverné par le comportement de trois grands groupes de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite, illite).

Chapitre III

- [1] RAY ANNE-MARIE, l'argile, son utilisation à l'officine, Mémoire de docteur, UNIVERSITE ANGERS, 2016
- [2] TIR MABROUKA, KADRI SAMAH, élimination du colorant (methyl orange) par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), Mémoire de master, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA lakhdar-EL-OUED, 2018
- [3] BOUAZZA FAYZA, élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire de magister, UNIVERSITE ABOU BEK RBELKAID TLEMCEN, 2012
- [4] RABEHI NADJIA, LABCHAKI SAMIRA, élimination d'un colorant par adsorption sur la bentonite et le kaolin, Mémoire de master, UNIVERSITE DE 20 OUT 1955 SKIKDA, 2018
- [5] HATARI HADJER, BOUGUERRA SABRINA, valorisation de l'halloysite algérienne dans le cadre de la dépollution d'un colorant textile, Mémoire de master, UNIVERSITE A.M.OULHADJ-BUIRA, 2022
- [6] BELGHAZI ABDERRAHMANE, ZOURGUI BILAL, adsorption du bleu méthylène par l'argile illite-montmorillonite de la région de naima-tiaret-algérie chimiquement modifiée, Mémoire de master, UNIVERSITE DE TISSEMSILT, 2022
- [7] MELLE DJEFFAL LEMYA, élimination par adsorption sur argile locale des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de annaba, Diplôme de magister, UNIVERSITE BADJI-MOKHTAR-ANNABA, 2008
- [8] MILUDI WISSAM AMINA, étude de l'adsorption de colorants textiles (le bleu et le rouge Bezathren) par des bentonites actives, Mémoire de master, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TELMCEN, 2018
- [9] CHEGAAR OUM KATHOOM, DJERBIAI WIDAD, élimination de polluant organique (phenol) par adsorption sur argile naturelles, Mémoire de master, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR-EL OUED, 2018



Chapitre IV

***Adsorption de méthyle orange sur le
kaolin***

IV.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter les études d'adsorption des colorants sur le kaolin, dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption le temps de contact, la quantité du kaolin, la concentration initiale du colorant. En deuxième lieu on fait l'application des différents modèles des cinétiques et des isothermes de l'adsorption.

IV.2. Matériels et appareillage

IV.2.1. matériels utilisés

- Bécher.
- Eprouvette graduée.
- Fiole jaugée.
- Pipette graduée.
- Entonnoir.
- Agitateur.

IV.2.2. Appareillage

- **Le spectrophotomètre UV-visible** est un instrument couramment utilisé en laboratoire, ce qui détermine la longueur d'onde et la concentration inconnue.
- **Balance analytique.**

IV.3. Les produits utilisés

IV.3.1. Le kaolin

Kaolin DD (Kaolin naturel), est un mélange de deux phases : la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ [2].

Certains filons donnent un kaolin très pur (Kaolin, DD 1^{ère} nuance), mais tous les filons ne donnent pas la même qualité de Kaolin. D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en quatre catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques [2].

Ce type de kaolin a une apparence très blanche et il « happe » à la langue. Les tailles des grains sont inférieures à $2\mu m$ [2].



Figure IV.1 :Kaolin

Tableau IV.1 : propriétés générale du kaolin

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Masse volumique	2,60-2,63
Duretés	2-2,5
Coefficient de dilatation linéaire	$5-7 \cdot 10^{-3}$
Conductivité thermique	$4-5 \cdot 10^{-3}$
Couleur	Blanc

IV.3.2. Le méthyle orange

L'hélianthine, autrement orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide ou d'un milieu basique. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Sa formule chimique $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_3S-OH/C_{14}H_{14}N_3O_3S-O^-$. Le pKa de ce couple est 3,39 [3].

Tableau IV.2 : propriétés physiques et chimiques de méthyle orange.

Nom chimique	Acide (diméthylamino-4) phénylazo)4benzènesulfonique.
Etat physique	Poudre
Couleur	Orange
Odeur	Inodore
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327.34
Densité	1
Point de fusion	>300°C
Solubilité	Eau (25°C) 5g/l Ethanol (20°C) 1 g/l

IV.4. Préparation de solution stock du MO

Pour préparer la solution stock de MO, on prend 100mg de méthyle orange et on le dilue avec l'eau distillée jusqu'à 1L dans une fiole jaugée.

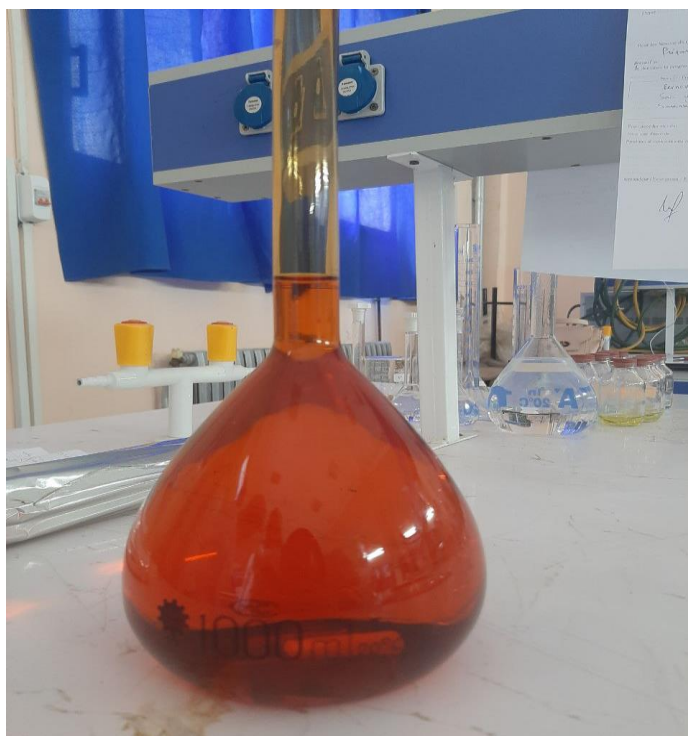


Figure IV.2 :Solution stock de MO

IV.5. Préparation des solutions diluées et courbe d'étalonnage

IV.5.1. Préparation des solutions diluées

Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère déjà préparées on prend les quantités différentes, chaque volume est dilué jusqu'à 50ml dans une fiole jaugée.

On utilise l'équation suivante :

$$C_1V_1=C_2V_2\text{..... (IV.1)}$$

C_1 :concentration de solution mère.

V_1 :volume de la solution mère.

V_2 : volume de la solution fille.



Figure IV.3 : Solution diluées du MO.

IV.5.2. Courbe d'étalonnage

Nous avons réalisé, par spectrophotomètres UV-visible, la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration de MO dans la phase aqueuse. La concentration résiduelle est déterminée à partir de l'absorbance en UV, à longueur d'onde $\lambda = 465\text{nm}$ pour MO sur un spectrophotomètre UV-visible.

La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 1 à 20 mg/l de MO. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance.

Tableau IV.3: valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations de MO.

C (mg/l)	2	4	5	8	10	20
Abs	0.057	0.216	0.329	0.478	0.735	1.420

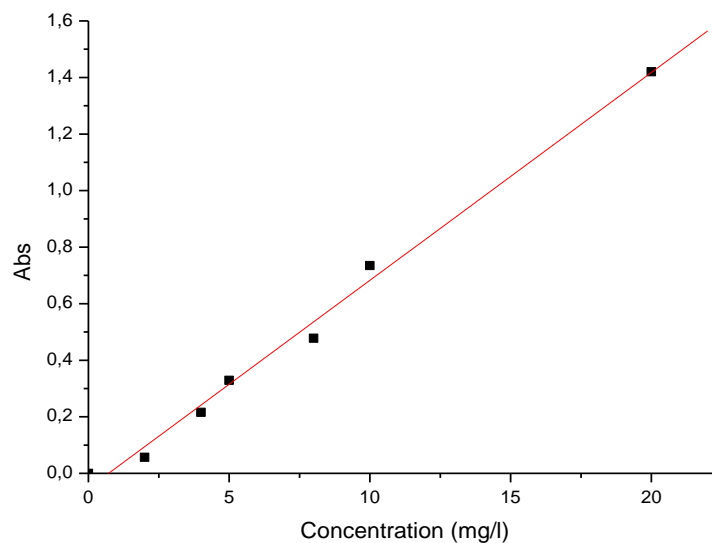


Figure IV.4: courbe d'étalonnage de MO.

IV.6. effet des valeurs initiales sur la capacité d'adsorption

IV.6.1. Influence du temps d'équilibre

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [3].

La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{IV.2})$$

q_e : La quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : Le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : Sont respectivement, la concentration initiale et la concentration du colorant en (mg/l)

m : La masse de l'adsorbant en g.

L'évolution de quantité adsorbée du méthyle orange sur le kaolin est représentée sur la figure ci-dessous:

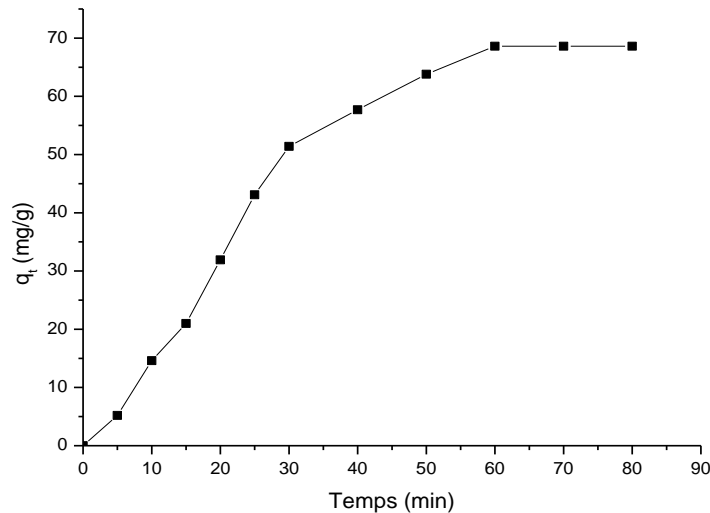


Figure IV.5: Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée du MO.

Les résultats obtenus représentent la courbe d'évolution de la quantité d'adsorption du méthyle orange sur le kaolin en fonction du temps d'agitation.

A travers les résultats obtenus, nous remarquons que la quantité adsorbée du méthyle orange augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier; celui-ci indique que l'équilibre est atteint.

L'équilibre est atteint pour le méthyle orange sur le kaolin au bout de 60 min.

IV.6.2. Influence de la masse de l'adsorbant

L'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée a été étudiée par la mise en contact des solutions de colorant MO à une concentration initiale 10 mg/l avec des masses variables d'adsorbant.

Les masses de kaolin utilisées sont : 10, 20, 30, 50, 70 et 100mg. On fait agiter les mélanges à une vitesse de 200tr/mn pendant 60min.

Le rendement d'élimination des colorants est défini par :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t) * 100}{C_0} \quad (IV.3)$$

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous:

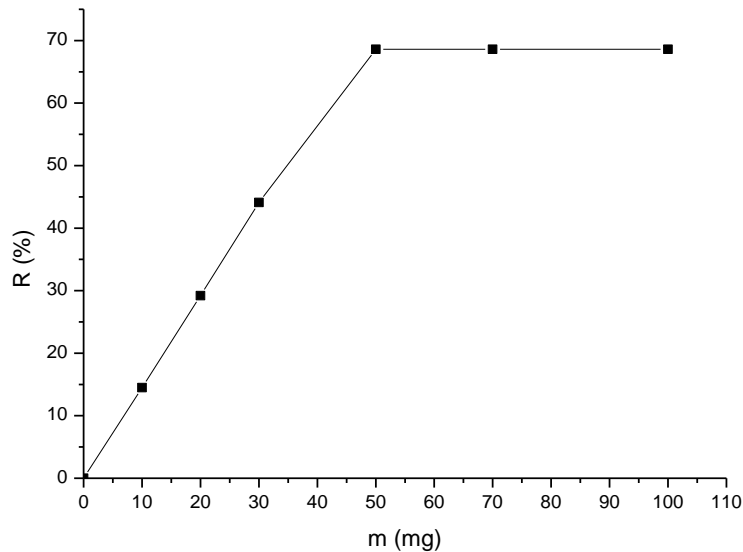


Figure IV.6: Influence de la masse de kaolin sur le rendement d'adsorption.

Le figure IV.6 représente l'évolution du rendement d'adsorption méthyle orange en fonction de différentes quantités du l'adsorbant. D'après la figure on remarque que le rendement d'adsorption du méthyle orange augmente avec l'augmentation de la masse de kaolin utilisé jusqu'à un maximum d'efficacité à 50 mg de kaolin.

IV.6.3. Influence de la concentration initiale

Dans le but d'étude l'influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption nous avons suivi les étapes suivantes: nous préparions une série de béchers contient 500 ml de la solution de concentration connue respectivement de 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 7 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l et 30 mg/l, ont été mélangé et agité avec une masse de 50 mg de kaolin. L'ensemble est agité pendant le temps d'équilibre déterminé précédemment.

Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure suivante.

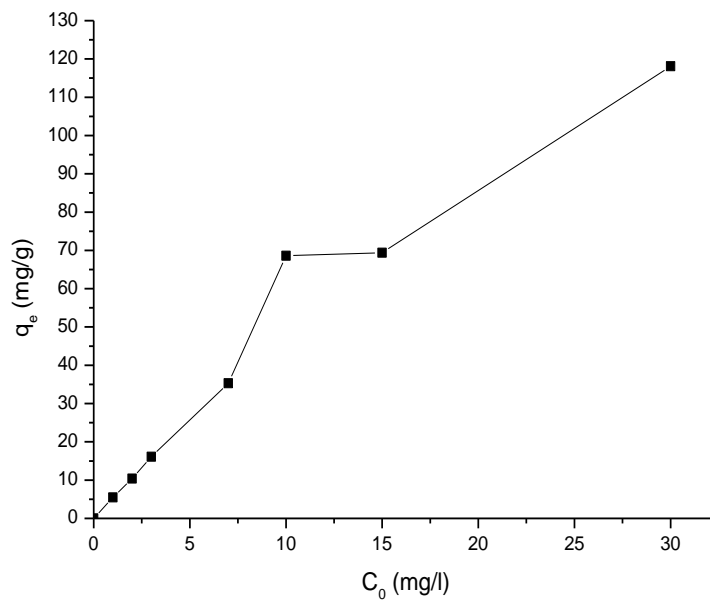


Figure IV.7: Influence de la concentration initiale sur l'adsorption de MO sur kaolin

La figure IV.7 représente l'évolution de la quantité adsorbée de méthyle orange en fonction de concentration initiale; on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de méthyle orange. Donc on peut conclure que la performance d'adsorption dépend des sites vacants sur la surface du kaolin.

IV.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de kaolin dans le domaine d'adsorption. Les résultats ont été analysés utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire.

IV.7.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.4})$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre;

l'intégration de l'équation donne:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (\text{IV.5})$$

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange par le modèle de pseudo-premier-ordre:

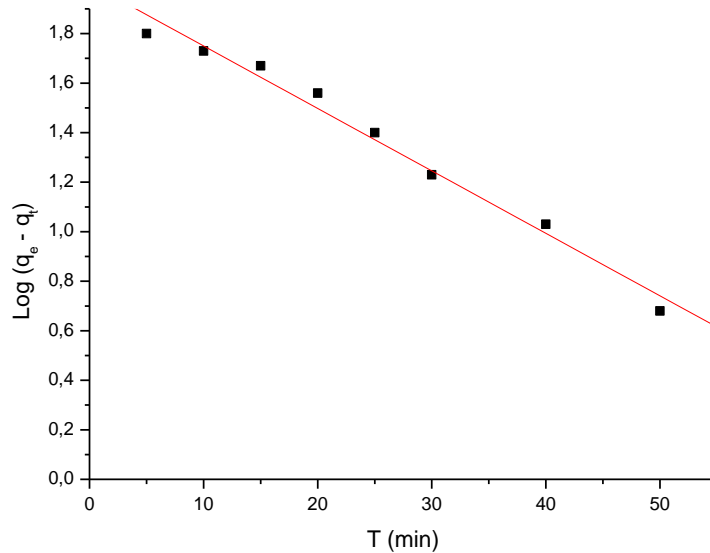


Figure IV.8: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin pour le modèle pseudo-premier-ordre.

IV.7.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

Le modèle pseudo-deuxième-ordre est donné par l'expression suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.6})$$

Où :

k_2 : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre en (g/mg/min);

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en(mg/g) ;

q_t : quantité adsorbée au temps t en(mg/g) ;

t : temps de contact en(min) ;

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{IV.7})$$

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange par le modèle de pseudo-deuxième-ordre:

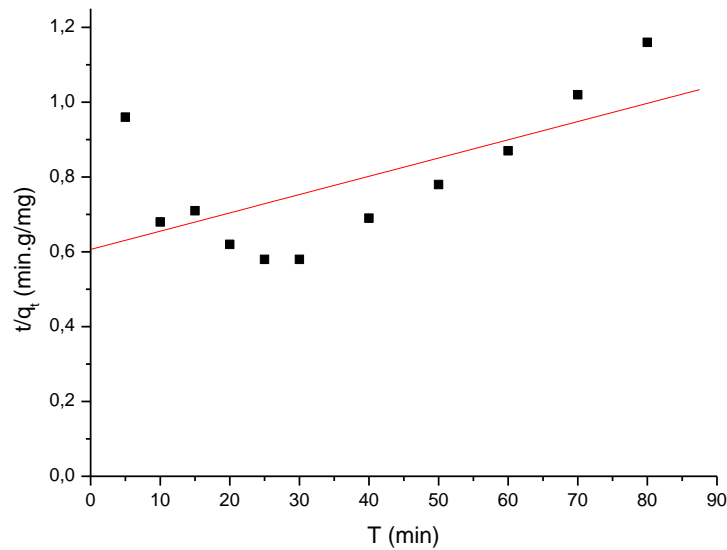


Figure IV.9: Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.

IV.7.3. Diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption [5]. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} \times t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{IV.8})$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra-particule en (mg /g min^{1/2}).

Nous avons donné sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange par le modèle de diffusion intra-particulaire:

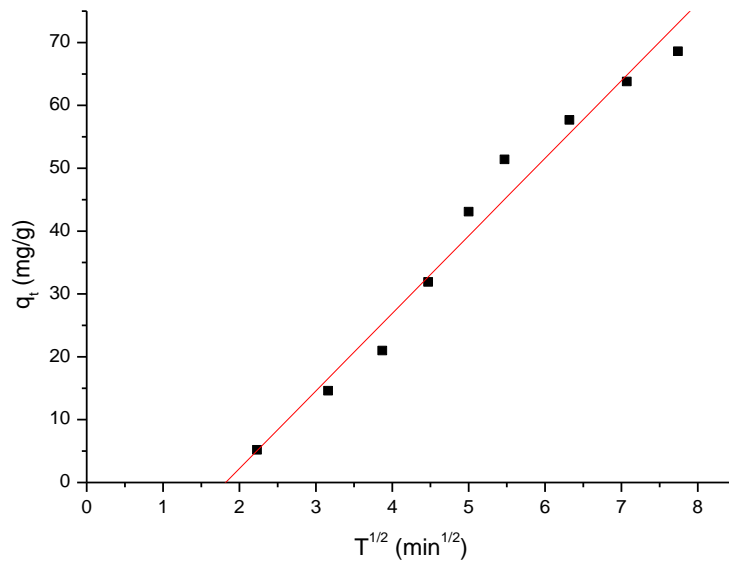


Figure IV.10: Modélisation de la cinétique d’adsorption de méthyle orange sur le kaolin pour le modèle diffusion intra-particulaire.

Les paramètres de l’équation de pseudo-premier-ordre, de deuxième ordre et diffusion intra-particulaire obtenus pour lekaolin sont regroupés dans le tableau suivante:

Tableau IV.4: Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire.

	q_e (mg/g) exp	Pseudo première ordre			Pseudo deuxième ordre			diffusion intra-particular		
		q_e cal (mg/g)	R	K_1 (min ⁻¹)	q_e cal(mg/g)	R	K_2 (min ⁻¹)	K_{int}	C	R
Kaolin	68.6	100.54	0.99	0.058	204.91	0.64	$3.92 \cdot 10^{-5}$	12.34	-22.46	0.98

Le meilleur modèle établi pour l’étude de la cinétique a été choisi selon le facteur de corrélation R plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable.

D'après les résultats illustrés dans le tableau IV.4 nous remarquons le coefficient de corrélation pour lemodèle pseudo premier ordre et supérieur de celle pseudo deuxième ordre,et les valeurs des q_e reportées dans le tableau ci-dessus, on remarque que les valeurs des quantités adsorbées à l’équilibre calculées sont plus proches à celles expérimentales en pseudo première ordre pour l’adsorption du méthyle orange sur le kaolin.

Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption du méthyle orange par le kaolin est du premier ordre.

Pour la diffusion intra-particulaire on remarque que le coefficient de corrélation relativement élevés, en général de 0,98 pour lekaolin,ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores.

IV.8. 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 est les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

IV.8.1.Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant [1].

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{IV.9})$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l) ;

q_{\max} : quantité d'adsorption maximale en (mg/g) ;

b : paramètre de Langmuir ;

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (\text{IV.10})$$

Ou bien :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \times K_L} \frac{1}{C_e} \quad (\text{IV.11})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{Q_{\max} \times K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max}}$.

L'équation de Langmuir est caractérisée par un paramètre d'équilibre appelé, R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \quad (\text{IV.12})$$

Ou :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbant.

Si $R_L=0$ L'isotherme est irréversible ; si $(0 < R_L < 1)$ alors elle est favorable, si $(R_L=1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable.

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation d'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin par le modèle de Langmuir :

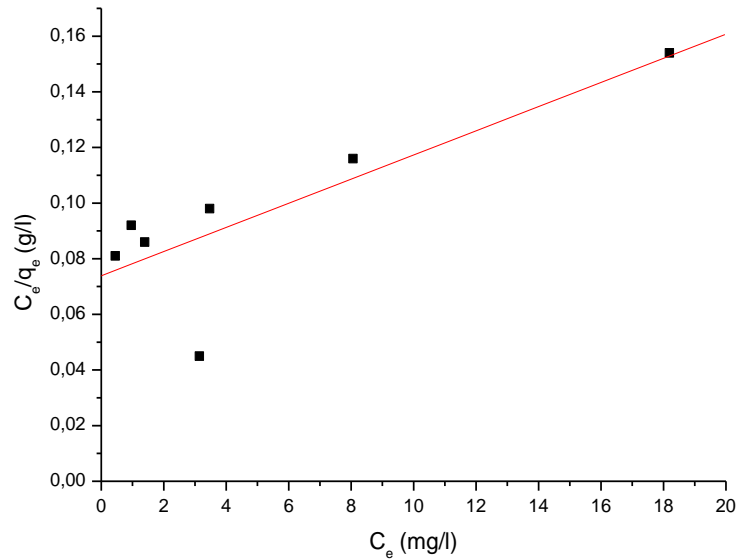


Figure IV.11 : Isotherme de Langmuir du méthyle orange sur le kaolin.

IV.8.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.13})$$

Où :

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

q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

K_f, n : des constantes de Freundlich ;

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.14})$$

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation d'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le kaolin par le modèle de Freundlich:

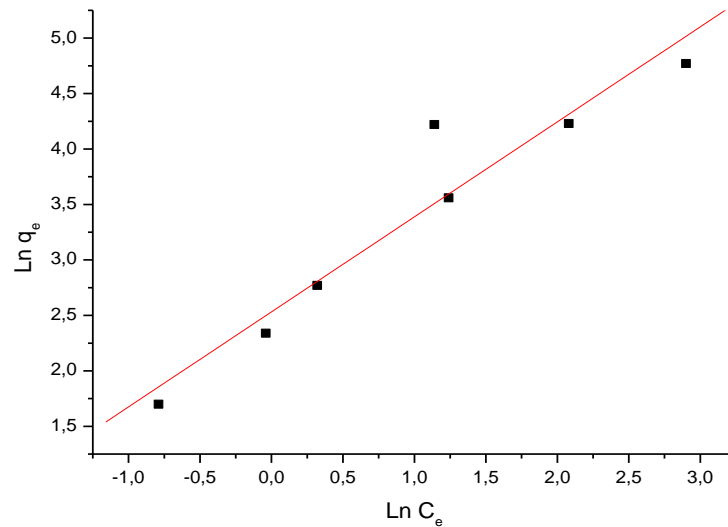


Figure IV.12 : Isotherme de Freundlich du méthyle orange sur le kaolin.

Les paramètres de l'équation de Langmuir et Freundlich obtenus pour l'adsorption de méthyle orange sur le kaolin sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.5: paramètres de Langmuir et Freundlich du méthyle orange sur le kaolin.

	Langmuir				Freundlich		
	q _m (mg/g)	R _L	K _L	R	1/n _f	K _F	R
Kaolin	230.41	0.94-0.36	0.058	0.82	0.85	12.57	0.96

La modélisation des isothermes d'adsorption de système étudié par le modèle de Freundlich a permis d'obtenir un coefficient de corrélation estimé à 0,96. La modélisation des isothermes d'adsorption de système étudié par le modèle de Langmuir a permis d'obtenir un coefficient de corrélation estimé à 0,82.

On peut donc conclure que l'équation de Freundlich donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à la forme du modèle de Langmuir. Ceci indique que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption que celle de Langmuir.

Nous remarquons aussi que $0 < R_L < 1$ donc l'adsorption est favorable pour le kaolin selon le modèle de Langmuir.

La valeur numérique de $\frac{1}{n} < 1$ cela signifie que l'adsorption du méthyle orange sur le kaolin par le modèle de Freundlich est favorable.

Chapitre IV

[1]. Tir Mabrouka, KadriSamah, élimination du colorant par les Hydroxydes doubles lamellaires (HDLS), mémoire de master Université ECHAHID HAMMA LAKHDER-EL-OUED, 2017.

[2].China Tahani- Achaouk, préparation de la zéolithe a partir d'un kaolin local et sa caractérisation, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI), 2013.

[3]. Oulad Mohamed Siham Bacha Aida adsorption des colorants (ORANGE DE METHYLE) par charbon actifs, université center EL WANCHARISSI OF TISSEMSILT, 2017.

[4]. BenamraouiFaouzia, élimination des colorants cationiques par des charbon actifs synthétisés a partir des résidus l'agriculture, mémoire de magister, université Ferhat Abbas- Sétif 1Ufas, 2014.

[5].Chwkidjeloul, expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, thèse du doctorat, université MOHAMED KHADER DE BISKRA, 2014.



Conclusion générale

Conclusion générale

Les colorants sont des produits colorés peut être d'origine naturelle ou synthétique capable de teindre une substance d'une manière durable. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textiles, du papier, du cuir,...et dans les industries alimentaires est cosmétiques.

Ils sont difficilement dégradables par les micro-organismes toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur pour l'homme et les animeaux. Ces colorants nécessitent des traitements par voix biologique ou physico-chimique.

Dans notre travail nous sommes intéressés à l'élimination du colorant MO par l'adsorption sur kaolin.

L'adsorption par le kaolin est un processus physico-chimique très important pour la purification de l'eau et éliminer ce colorant.

D'après les résultats obtenus on conclure que :

- Les résultats ont montrés que la rétention du MO sur le kaolin de Guelma est rapide, 60 min est suffisante pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbat.
- Lorsque la masse de l'adsorbant augmente, le rendement d'adsorption le colorant augmente, car avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, les nombres de sites actifs pour l'adsorption augmentent.
- Le modèle de pseudo premier ordre est le modèle le plus favorable pour établir la cinétiques d'adsorption du méthyle orange avec un coefficient de corrélation $R=0.99$ pour le kaolin.
- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.
- La modélisation des isothermes d'adsorption obtenue s'adapte avec le modèle de Freundlich et pas avec le modèle de Langmuir car le coefficient de corrélation de ce dernier est très petit.

A la lumière de cette étude, on peut juger que le kaolin est un bon adsorbant pour méthyle orange, en vue que l'adsorption est souvent utilisée couplée à une autre technique de dégradation des colorants telle que le traitement biologique.

Résumé

Ce présent travail consiste à étudier l'adsorption du méthyle orange sur le kaolin naturel extrait du gisement de la wilaya de Guelma (Algérie). L'adsorption par le kaolin est un processus physico-chimique très important pour la purification de l'eau et éliminer ce colorant .

Une étude expérimentale concernant les effets des différents paramètres sur ce procédé "adsorption de MO" notamment masse adsorbant et concentration initiale du colorant.

Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale .

Pour ce colorant Le modèle de pseudo premier ordre est le modèle le plus favorable pour établir la cinétiques d'adsorption avec un coefficient de corrélation $R=0.99$ pour le kaolin. La modélisation des isothermes d'adsorption obtenue s'adapte avec le modèle de Freundlich et pas avec le modèle Langmuire avec un coefficient de corrélation de 0.96.

le kaolin est un bon adsorbant pour méthyle orange.

Abstract:

This present work consists in studying the adsorption of methyl orange on the natural kaolin extracted from the deposit of the wilaya of Guelma (Algeria). Kaolin adsorption is a very important physico-chemical process for water purification and removes this dye.

An experimental study concerning the effects of different parameters on this "MO adsorption" process, in particular adsorbent mass and initial concentration of the dye.

The results showed that the adsorption capacity increases with increasing initial concentration. For this dye. The model of pseudo first order is the most favorable model to establish the kinetics of adsorption with a coefficient of correlation $R=0.99$ for kaolin. The modeling of the isotherms of adsorption obtained adapts with the model of Freundlich and not with the model Langmuire with a correlation coefficient of 0.96.

kaolin is a good adsorbent for methyl orange

ملخص:

يتكون هذا العمل من دراسة امتزاز المثلث البرتقالي على الكاولين الطبيعي المستخرج من رواسب ولاية قلمة (الجزائر). يعتبر امتصاص الكاولين عملية فيزيائية كيميائية مهمة للغاية لتنقية المياه وإزالة هذه الصبغة.

دراسة تجريبية تتعلق بتأثيرات المتغيرات المختلفة على عملية "امتزاز MO"، خاصة كتلة الممتزات والتركيز الأولي للصبغة.

أظهرت النتائج أن قدرة الامتصاص تزداد بزيادة التركيز الأولي. لهذا النموذج صبغمن الدرجة الأولى الزائفة هو النموذج الأكثر ملائمة لإنشاء حركية الامتزاز مع معامل الارتباط $R = 0.99$ للكاولين. تتكيف نمذجة متساوي الحرارة للامتصاص مع نموذج

Freundlich وليس مع نموذج Langmuire مع معامل الارتباط من 0.96.

الكاولين مادة ماصة جيدة للمثلث البرتقالي .