



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



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : ZIANI Mohammed

TZIOUI Radhwane

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Etude expérimentale de l'adsorption d'un colorant
cationique sur la bentonite**

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
BOUDAUD Asma	MCA	Présidente
GARBIA Abdelali	MCA	Examineur
BATANA Fatima Zohra	MCA	Encadrante
BRICHI Nour Elhouda	Doctorante	Co-encadrante ((s'il y a lieu))

Promotion : JUIN 2024

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.

A notre encadrante **Dr. BATANA Fatima Zohra**, nous vous remercions pour vos conseils, vos compétences, votre aide et présence. Veuillez trouver ici, l'expression de notre gratitude et de notre grande estime.

Nous adressons nos sincères remerciements aux membres de jury, **Dr. BOUDAUD Asma** d'avoir accepté de présider le Jury et **Dr. GHARBIA Abdelali** de nous avoir honoré par sa présence et d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail.

Enfin, nous remercions Pr. **DJEDID Mabrouk** et notre Co-encadrante **BRICHI Nour Elhouda** et tous les enseignants du Génie des Procédés qui ont contribué à notre formation, sans oublier ceux qui nous ont aidés de près ou de loin chacun selon ses moyens pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à :

Mes chers parents **Allal et Fatima**.

À ma chère épouse **Safia**, tu es le pilier et le soutien qui m'a aidé à terminer mon parcours académique.

A la prunelle de mes yeux, mes chers enfants : **Dhiyaa Edine, Ranim et Nada**. Vous êtes la lumière qui éclaire mon chemin et l'espoir qui me pousse à aller de l'avant. Grâce à vous, j'ai appris la signification de l'amour et du dévouement. C'est à vous que je dédie cet accomplissement avec fierté et gratitude. J'espère qu'il sera une source de motivation pour réaliser vos rêves et vos ambitions. Vous êtes mon espoir et mon avenir, et c'est pour vous que je travaille et que je me donne.

A tous ceux qui me sont chers

A vous ...

ز. Mohammed

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail au meilleur des pères "Bakhti" et à ma très chère mère "Meriem" qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté.

Que dieu les protège et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse vous combler de bonheur.

À ma sœur et mes frères

À toute ma famille

Et à tous mes amis

À tous ceux qui me sont chers, aux personnes qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études, merci

Remerciements
Dédicaces
Table des matières
Liste des abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux
Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : Partie bibliographique

I.1 Colorants..... 3
 I.1.1. Définition 3
 I.1.2. Familles des colorants 3
 I.1.3. Toxicité des colorants 3
 I.1.4. Utilisations et applications des colorants 4
 I.2 Bleu de Toluidine (BT)..... 4
 I.2.1. Définition 4
 I.2.2. Utilisations de BT 4
 I.2.3. Toxicité de BT 5
 I.3 Argiles..... 5
 I.3.1. Généralités 5
 I.3.2. Structure des argiles (minéraux argileux) 5
 I.4 Bentonites 5
 I.4.1. Définition 5
 I.4.2. Différents types de bentonite 6
 I.4.3. Application de la bentonite 6
 I.5 Adsorption 6
 I.5.1. Types d'adsorption..... 7
 I.5.2. Domaine d'application de l'adsorption 7
 I.5.3. Facteurs influençant l'adsorption 7
 I.5.4. Classification des isothermes 8
 I.5.5. Modélisation des isothermes d'adsorption..... 8
 I.5.5.1. Modèle de Langmuir 9
 I.5.5.2. Modèle de Freundlich 9
 I.5.5.3. Modèle de Temkin 9

I.5.6. Cinétique d'adsorption	9
I.5.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)	10
I.5.7. Thermodynamique d'adsorption	10
CHAPITRE II : Partie expérimentale	
II.1. Produits	11
II.2. Matériels	11
II.3. Préparation des solutions de bleu de toluidine	11
II.4. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	11
II.5. Etablissement de la courbe détalonnage	12
II.6. Protocoles expérimentaux.....	13
II.6.1. Processus d'adsorption	13
II.6.2. Effet de la masse	14
II.6.3. Effet de temps de contact.....	15
II.6.4. Effet du pH sur l'adsorption	16
II.6.5. Effet de la température sur l'adsorption	17
II.7. Modèles cinétiques	18
II.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)	18
II.7.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard).....	18
II.7.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)	19
II.8. Isothermes d'adsorption.....	21
II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption	22
II.9.1. Isothermes de Langmuir	22
II.9.2. Isothermes Freundlich	23
II.9.3. Isotherme Temkin	24
II.10. Etude Thermodynamique.....	25
Conclusion générale	28
Références bibliographiques	31

Liste des abréviations

A : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant à l'équilibre des liaisons	L. mg⁻¹
B : Constante liée à la chaleur d'absorption	J. mol⁻¹
BT : Bleu de Toluidine	
b_T : Constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'absorption	J. mol⁻¹
C_e : Concentration en adsorbât dans la solution à l'équilibre	mg. L⁻¹
K_d : Constante de distribution	L. g⁻¹
K_F : Constante de Freundlich	L. g⁻¹
K_{id} : Constante de la diffusion intra particulaire de Weber et Morris	mg. g⁻¹.min^{1/2}
K_L : Constante de Langmuir	
k₁ : Constante de vitesse du modèle cinétique du 1 ^{er} ordre de Lagergren	min⁻¹
k₂ : Constante de vitesse du modèle cinétique du 2 ^{ème} ordre de Blanchard	g. mg⁻¹. min⁻¹
m : Masse de l'adsorbant	g
n : Intensité d'adsorption	
q_e : Quantité d'adsorbât à l'équilibre, par gramme d'adsorbant	mg. g⁻¹
q_{e calc} : Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée	mg. g⁻¹
q_{e exp} : Capacité d'adsorption l'équilibre expérimentale	mg. g⁻¹
q_m : Capacité d'adsorption maximale	mg. g⁻¹
R : Constante des gaz parfaits	J. mol⁻¹. K⁻¹
R_L : Facteur de séparation	
R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires	
T : Température absolue	K
UV : Ultra-violet	
V : Volume de la solution	L
1 / n : Facteur d'hétérogénéité	
ΔH° : Variation de l'enthalpie standard	J. mol⁻¹
ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard	J. mol⁻¹
ΔS° : Variation de l'Entropie standard	J. mol⁻¹. K⁻¹

Liste des figures

Figure I.1 Représentation de la couche interfoliaire	5
Figure I.2 Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	6
Figure I.3 Classification des isothermes d'adsorption.	8
Figure II. 1: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.....	12
Figure II. 2: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BT ($\lambda=627$ nm).	13
Figure II. 3: Schéma descriptif de l'adsorption de BT en réacteur discontinu.	14
Figure II.4: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du BT	14
Figure II.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BT	15
Figure II.6: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BT	16
Figure II.7: Effet de la température de la solution sur l'adsorption du BT sur bentonite.....	17
Figure II.8: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du BT sur bentonite.	18
Figure II.9: Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre du BT sur bentonite	19
Figure II.10: Cinétique d'adsorption de BT par bentonite selon le modèle de diffusion intraparticulaire.....	19
Figure II.11: Isotherme d'adsorption du BT ($V = 50$ ml, $V = 250$ tr. min^{-1} , $t = 15$ min, $\text{pH}=6.35$, $m=15$ mg).	21
Figure II.12: Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du BT sur la bentonite.	22
Figure II.13: Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du BT sur la bentonite.	23
Figure II.14: Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de BT sur la bentonite.	24
Figure II.15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de BT sur bentonite.	25

Liste des tableaux

Tableau. I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	3
Tableau. I.2: Propriétés physico-chimiques et structurales du BT	4
Tableau. I.3: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	7
Tableau. II. 1: Caractéristiques de la régression linéaire de BT	13
Tableau. II.2: Valeurs des constantes et coefficients de corrélation des deux différents modèles cinétiques.	20
Tableau. II.3: Valeurs des constantes et coefficient de corrélation de Langmuir.....	23
Tableau. II.4: Valeurs des constantes et coefficient de corrélation de Freundlich.....	24
Tableau. II.5: Valeurs des constantes et coefficient de corrélation de Temkin.....	25
Tableau. II.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BT sur bentonite	26

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre, malheureusement, diverses activités humaines industrielles, urbaines ou agricoles provoquent sa pollution tels que les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement sans aucun traitement préalable [1].

Comme tous les polluants nocifs, les effluents colorés nécessitent un traitement approprié avant de les déverser dans la nature pour minimiser les risques de nuisances sur la santé humaine, la faune et la flore [2]. Pour cela, divers procédés de traitement des rejets liquides sont appliqués telle que l'adsorption qui reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des molécules organiques. Toutefois, il a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante [3].

L'argile est considérée aujourd'hui comme étant un matériau adsorbant intéressant en raison de son faible coût, son abondance et sa petite taille en condition naturelle (inférieure à 2 μm) fait que ce matériau développe de grandes surfaces spécifiques.

La présence des propriétés d'échange de cations, du gonflement et de la plasticité confère à l'argile des propriétés hydrophiles et par conséquent, elle est considérée comme un puit naturel vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

L'argile qui a fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de bentonite d'origine initiale Maghnia à l'ouest de l'Algérie. Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels particulièrement le traitement des eaux [4].

L'objectif de ce travail est l'étude expérimentale de l'adsorption d'un colorant cationique sur la bentonite, les principaux paramètres influençant l'adsorption du BT ont été étudiés. Les isothermes d'adsorption ont été établies et la cinétique d'adsorption a été aussi étudiée.

Ce mémoire, est structuré comme suit :

La première partie consiste à une recherche bibliographique qui comporte :

- Des généralités sur les argiles notamment la bentonite,
- Des informations générales sur les colorants en particulier le bleu de toluidine,
- Un rappel sur l'adsorption, la cinétique, les isothermes et leurs différents modèles.

La deuxième partie comporte une étude expérimentale :

- Produits et matériels utilisés ainsi que le protocole expérimental suivi,
- Discussion des résultats expérimentaux obtenus.

Finalement, une conclusion générale résumant les principaux résultats de ce travail de recherche est présentée suivie par des perspectives.

Partie
bibliographique

CHAPITRE I : Partie bibliographique

I.1 Colorants

I.1.1. Définition

Les matières colorantes sont des substances ayant des propriétés d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (400 nm à 800 nm) chromophore (qui modifie l'intervalle des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés) et auxochrome [5].

Tableau. I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-NR ₂	Amine Tertiaire
>C=R	Méthine	-NHR	Amine Secondaire
-CH=NR-	Azoméline N Substitué	-NH ₂	Amine Primaire
-CH=NH-	Azoméline	-OH	Hydroxyle
>C=O	Carbonyle	-OCH ₃	Methoxy
>C=S	Thiocarbonyle	-I	Iodo
-NO ₂	Nitro	-Br	Bromo
-N=O	Nitroso	-Cl	Chloro

I.1.2. Familles des colorants

On distingue deux grandes familles de colorants :

- Colorants naturels extraits de matières minérales ou organiques.
- Colorants synthétiques issus de la synthèse chimique [5].

I.1.3. Toxicité des colorants

- La prise de conscience sur la dangerosité des colorants a commencé vers 1890.
- Après la deuxième guerre mondiale, des tests biologiques ont abouti à la reconsidération de la plupart des colorants utilisés.
- Une réglementation plus exigeante a été instaurée en 1960 concernant le test de toxicologique des colorants mis sur le marché.

Les colorants sont considérés comme toxiques et peuvent causer des irritations de peau et d'œil. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigue [6].

I.1.4. Utilisations et applications des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont [7] :

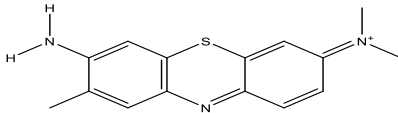
- Industrie textile, fourrure, cuir ;
- Industrie des matières plastiques ;
- Industrie du bâtiment ;
- Imprimerie ;
- Industrie pharmaceutique ;
- Industrie des cosmétiques ;
- Industrie agroalimentaire.

I.2 Bleu de Toluidine (BT)

I.2.1. Définition

Le bleu de toluidine (BT), aussi appelé chlorhydrate de tri méthyl-thionine est un composé organique de formule $C_{15}H_{16}ClN_3S$. Il fait partie de la famille des phénothiazines. Le BT est naturellement stable sous sa forme chlorhydrate car il s'agit d'une molécule chargée positivement et qui ne peut interagir qu'avec des espèces chargées négativement, d'où son caractère de colorant basique [8]. Ses différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau. I. 2: Propriétés physico-chimiques et structurales du BT

Nom chimique	Chlorure de (7-amino-8-méthyl-phénothiazin-3-ylidène) - diméthylammonium
Formule brute	$C_{15}H_{16}ClN_3S$
Formule développée	
λ_{max} (nm)	627
Masse molaire (mg. L⁻¹)	305,26

I.2.2. Utilisations de BT

En biologie, ce colorant est utilisé pour l'étude histologique des plantes.

En chimie, le BT peut être utilisé en catalyse pour vérifier l'efficacité d'un catalyseur de réaction de réduction.

I.2.3. Toxicité de BT

Le BT n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera :

- Irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux.
- Respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausées, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

I.3 Argiles

I.3.1. Généralités

Ce mot provient du mot grec « Argos » ou du latin « Argilo » qui veut dire blanc [9]. Le terme "argile" désigne une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [10].

I.3.2. Structure des argiles (minéraux argileux)

L'argile est formée par un empilement parallèle de couches octaédriques et tétraédriques séparées par un espace interfoliaire qui peut renfermer des cations ou des molécules d'eau. Ces cations peuvent être remplacés par d'autres cations (Figure I.1).

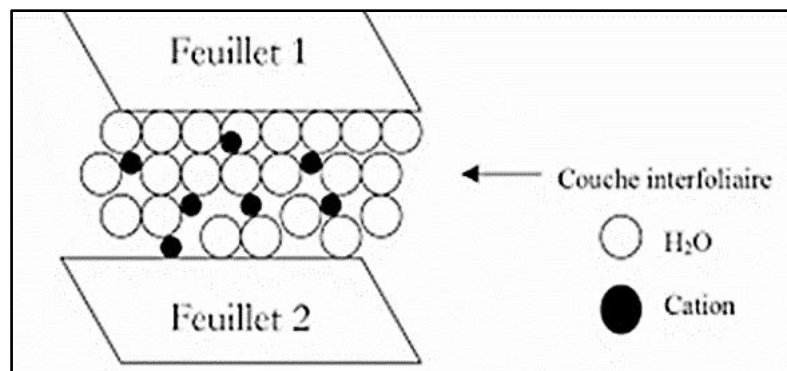


Figure 0-1 Représentation de la couche interfoliaire

I.4 Bentonites

I.4.1. Définition

C'est une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée (montmorillonite) formée par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques [11].

I.4.2. Différents types de bentonite

- **Bentonites calciques** : Elles constituent la plus grande part de gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions (Ca^{2+}) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [12].
- **Bentonites sodiques** : Des argiles rares, leur ion interfoliaire ou échangeable est Na^+ . Elles ont un pouvoir de gonflement très élevé 12 à 18 fois.
- **Bentonites permutées** : Des bentonites calciques dopées par des ions Na^+ .
- **Bentonites activées** : Bentonites permutées activées par des adjuvants tels que les polymères hydrosolubles.

I.4.3. Application de la bentonite

- Industrie de forage,
- Industrie alimentaire,
- Industries pharmaceutiques et cosmétiques,
- Industrie des colorants,
- Industrie chimique,
- Engrais et production végétale,
- Matériau de construction,
- Pétrochimie,
- Industrie de papier.

I.5 Adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide appelé adsorbant [13] et un gaz ou un liquide appelé adsorbat ou plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [1] selon la figure I.2.

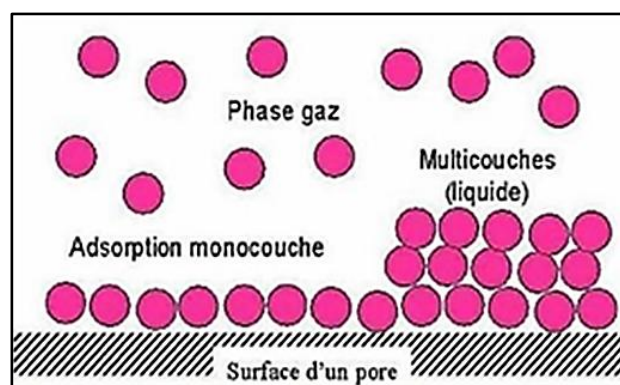


Figure 0-2 Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [3]

I.5.1. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant on distingue deux types d'adsorption [13] qui sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau. I. 3: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Van Der Waals	Covalente, ionique
Températures du processus	Relativement faible	Elevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure de 10 Kcal. mol ⁻¹	Supérieure à 10 Kcal. mol ⁻¹
Energies mises en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Multicouche et monocouche	Monocouche

I.5.2. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie, elle est utilisée dans les cas suivants [14] :

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

I.5.3. Facteurs influençant l'adsorption

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

- **Caractéristiques de l'adsorbant** : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- **Caractéristiques de l'adsorbat** : polarité, solubilité et poids moléculaire.
- **Paramètres physico-chimiques du milieu** : Température et pH [14].

I.5.4. Classification des isothermes

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll en quatre principales classes (Figure I-3) [15]

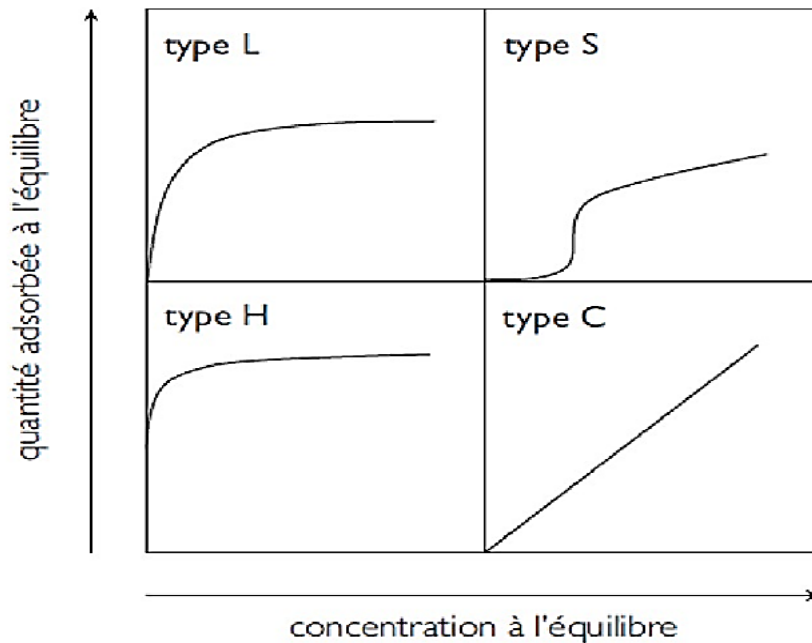


Figure 0-3 Classification des isothermes d'adsorption.

I.5.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

- **Calcul de la quantité adsorbée et le rendement d'élimination**

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Équation I-1}$$

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat dans la solution (mg. L⁻¹).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg. L⁻¹).

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

On peut calculer le rendement d'élimination à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Équation I-2}$$

I.5.5.1. Modèle de Langmuir

Établi en 1918 donné par la relation suivante [14] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Équation I-3}$$

Avec :

q_m : Capacité d'adsorption à saturation (mg. g⁻¹).

K_L : Constante de Langmuir (L. mg⁻¹).

I.5.5.2. Modèle de Freundlich [15]

C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur d'hétérogénéité $1/n$, et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + n \text{ Ln } C_e \quad \text{Équation I-4}$$

Avec :

K_F : Constante de Freundlich (L. g⁻¹).

$1/n$: Intensité d'adsorption est généralement comprise entre 0 et 1.

Si on trace $\text{Ln } q_e = f(\text{Ln } C_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et $\text{Ln } K_F$.

I.5.5.3. Modèle de Temkin

Ce modèle repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique [16]. L'équation de Temkin est donnée comme suit :

$$q_e = B \text{ Ln } K_T + B \text{ Ln } C_e \quad \text{Équation I-5}$$

Avec :

B : Constante liée à la chaleur d'adsorption (J. mol⁻¹).

K_T : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant à l'équilibre des liaisons (L. mg⁻¹).

T : Température absolue (K).

I.5.6. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ce dernier est étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbât et le temps de contact [17] .

I.5.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)

L'équation de premier ordre, appelé l'équation de Lagergren (1898), décrit l'adsorption dans un système liquide-solide. L'adsorption est beaucoup plus rapide car le système est loin de l'équilibre. Ce système peut être décrit comme :

$$L \ln(q_e - q_t) = L \ln q_e - k_1 t \quad \text{Équation I-6}$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

k_1 : constante de vitesse de Lagergren (min^{-1}).

I.5.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)

Le modèle du pseudo seconde ordre s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad \text{Équation I-7}$$

k_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2^{ème} ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

I.5.6.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)

Il est supposé que l'adsorption soit contrôlée soit par la diffusion de surface ou la diffusion intra-particulaire. Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris a souvent été utilisé, il est représenté par l'équation suivante [16]:

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{Équation I-8}$$

K_{id} : Constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

I.5.7. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus exothermique ou endothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption [18].

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

Partie expérimentale

CHAPITRE II : Partie expérimentale

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche à l'Université Amar Telidji de Laghouat dont l'objectif principal est de suivre l'évolution du procédé d'adsorption d'un colorant cationique par la bentonite.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les produits et matériels utilisés ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux :

II.1. Produits

- Bleu de Toluidine
- Bentonite de Maghnia.
- Hydroxyde de sodium NaOH (97%).
- Acide chlorhydrique HCl (37%).
- Eau distillée préparée au laboratoire.

II.2. Matériels

- Etuve (Memmert).
- Balance (SCALTEC).
- pH mètre (inolab).
- UV-visible (Uviline 9400).
- Centrifugeuse type (OHAUS).
- Bain-marie Muve ST30.
- Verrerie courante de laboratoire.

II.3. Préparation des solutions de bleu de toluidine

Nous avons préparé une solution mère de concentration égale à 1 g. L^{-1} à partir de cette dernière, des solutions filles de concentration initiale de 1 à 10 ppm ont été ensuite préparées.

II.4. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique qui permet d'analyser une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

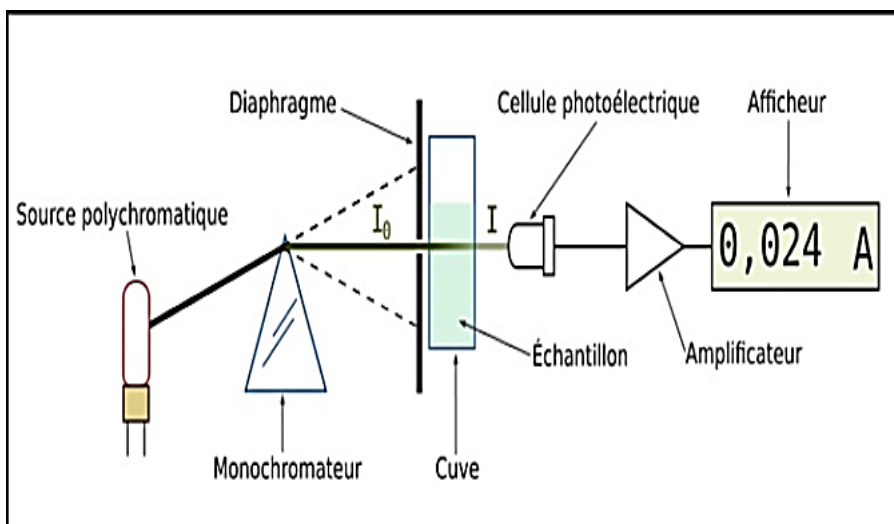


Figure II. 1: Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau [31].

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial. La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert [31] :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad \text{Equation II. 1}$$

Avec :

A : Absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore) ($L \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$).

l : Epaisseur de la cellule optique (cm).

C : Concentration de soluté ($mg \cdot L^{-1}$).

La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification de la molécule ont été réalisés à la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption dans ce domaine à 627 nm.

II.5. Etablissement de la courbe détalonnage

Dans le but de déterminer le domaine de linéarité et tracer la courbe d'étalonnage qui obéit à la loi de Beer-Lambert, nous avons préparé plusieurs solutions étalons de concentrations différentes variant de $1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ à $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

La représentation de l'absorbance en fonction de la concentration initiale en bleu de toluidine, $ABS = f(C_0)$ est établit et les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

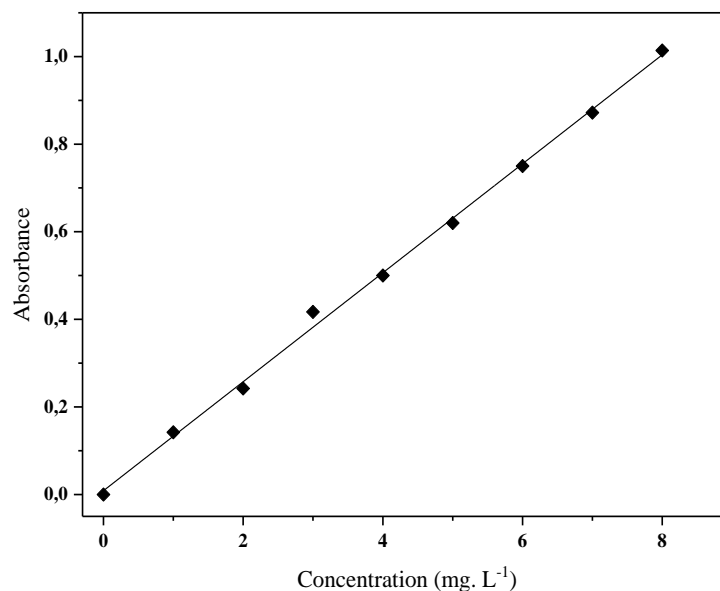


Figure II. 2: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BT ($\lambda=627$ nm).

D'après la figure II.2, la courbe d'étalonnage de ce colorant présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,998$ ainsi les caractéristiques de la régression sont données par le tableau II.1.

Tableau. II. 1: Caractéristiques de la régression linéaire de BT

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Bleu de Toluidine (BT)	$y = 0,1244x + 0,0087$	0,998

On peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait bien les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

II.6. Protocoles expérimentaux

II.6.1. Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption du Bleu de Toluidine sur la bentonite a été réalisée en mode discontinu dans des flacons fermés avec du para film. Ces derniers contenant une masse de bentonite et 50 ml d'une solution du colorant à une concentration initiale de 30 mg. L^{-1} , le tout est soumis à une agitation continue assurée par un bain à agitation à une vitesse constante de

250 tr. min⁻¹. La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à 3000 tr. min⁻¹ et le filtrat est ensuite analysé par UV- visible.

La figure ci-dessous représente un schéma récapitulatif des différentes étapes du processus d'adsorption du bleu de toluidine par la bentonite :

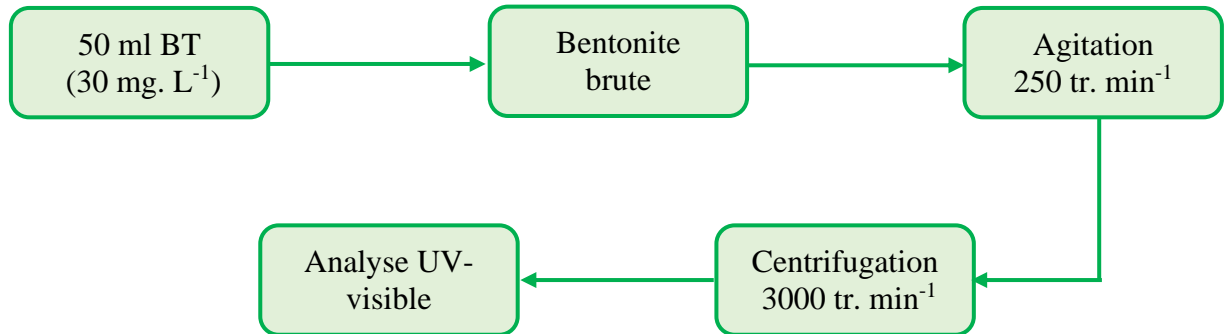


Figure II. 3: Schéma descriptif de l'adsorption de BT en réacteur discontinu.

II.6.2. Effet de la masse

Dans le but d'étudier l'effet de la masse de la bentonite sur le processus d'adsorption de bleu de toluidine, nous avons choisi des masses variant de 5 mg à 50 mg qui ont été ajoutées à des solutions de BT à une concentration de 30 mg. L⁻¹. L'expérience a été réalisée à température ambiante et au pH de la solution [17]. La figure II.4 montre l'effet de la quantité de la bentonite sur la rétention du colorant :

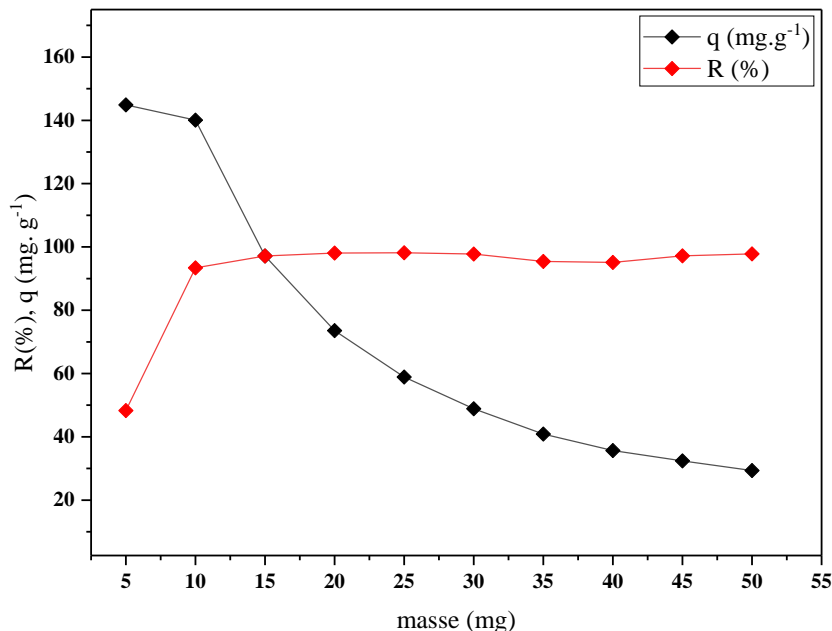


Figure II. 4: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de BT (V=50 ml, C₀ = 30 mg. L⁻¹, v = 250 tr. min⁻¹, T= 293K , pH = 6 .35)

D'après la figure II.4, la quantité de colorant adsorbée diminue avec l'ajout de l'adsorbant jusqu'à une masse de 50 mg.

Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations de colorant peuvent facilement atteindre les sites d'adsorption.

Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules et, par conséquent, une diminution de la surface totale d'adsorption provoquant une diminution de la quantité adsorbée du colorant par unité de masse d'adsorbant [15].

Pour la suite de notre travail, nous avons opté pour une masse de 15 mg.

II.6.3. Effet de temps de contact

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption c'est à dire un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat.

Pour suivre la cinétique d'adsorption de BT par la bentonite, nous avons mélangé une solution de 50 ml de concentration initiale à 30 mg. L⁻¹ avec une masse de 15 mg de bentonite, des prélèvements sont ensuite effectués à différents temps de 1 minute à 2 heures d'agitation. La Figure II. 5 illustre la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation $q_t = f(t)$.

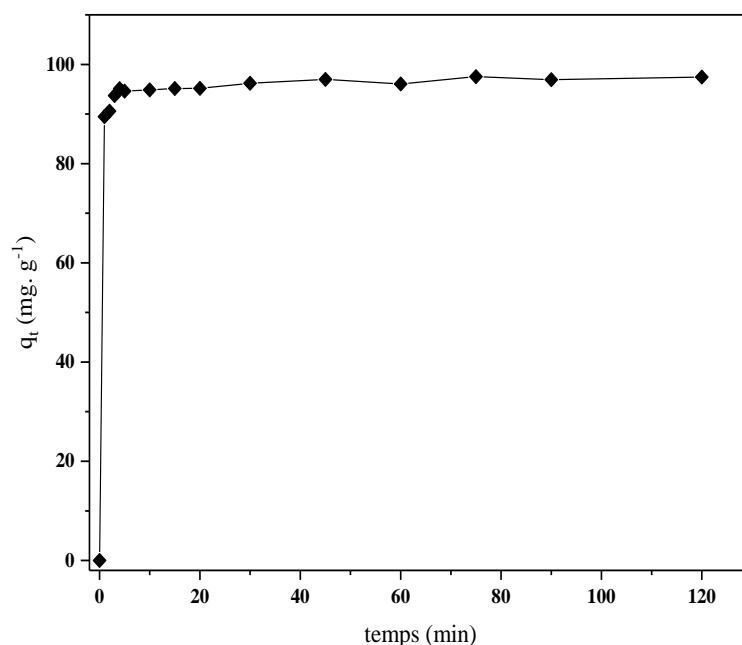


Figure II. 5: Effet du temps de contact sur l'adsorption du BT (V=50 ml, C₀ = 30 mg. L⁻¹, v = 250 tr. min⁻¹, T= 293K , pH = 6 .35, m= 15 mg)

La figure II.5 montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption pour les premières minutes de contact environ 94.61 mg. g^{-1} au bout de 1 minute; un état d'équilibre est remarqué après 5 minutes d'agitation avec une quantité adsorbée égale à 97.55 mg. g^{-1} et qui reste presque constante jusqu'à la fin de l'expérience.

Nous pouvons considérer d'après les résultats obtenus qu'il y a deux étapes de fixation de bleu de toluidine par la bentonite. Une première partie rapide qui peut être expliquée par la disponibilité abondante des sites actifs sur la surface de la bentonite, ensuite elle devient lente jusqu'à la stabilisation au bout de 5 minutes qui correspond à l'équilibre suite à l'occupation de tous les sites et par conséquent la saturation de l'adsorbant.

II.6.4. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH du milieu est un facteur très important sur le processus d'adsorption. Pour étudier l'effet de ce paramètre sur la quantité adsorbée du BT, nous avons effectué une série d'expériences à des pH variant de 2 à 8.

L'ajustement de pH a été effectué en utilisant une solution de HCl (0,1 N) pour avoir le milieu acide par contre, le milieu basique est obtenu par l'ajout d'une solution de NaOH (0,1 N). La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH est illustrée sur la figure II. 6.

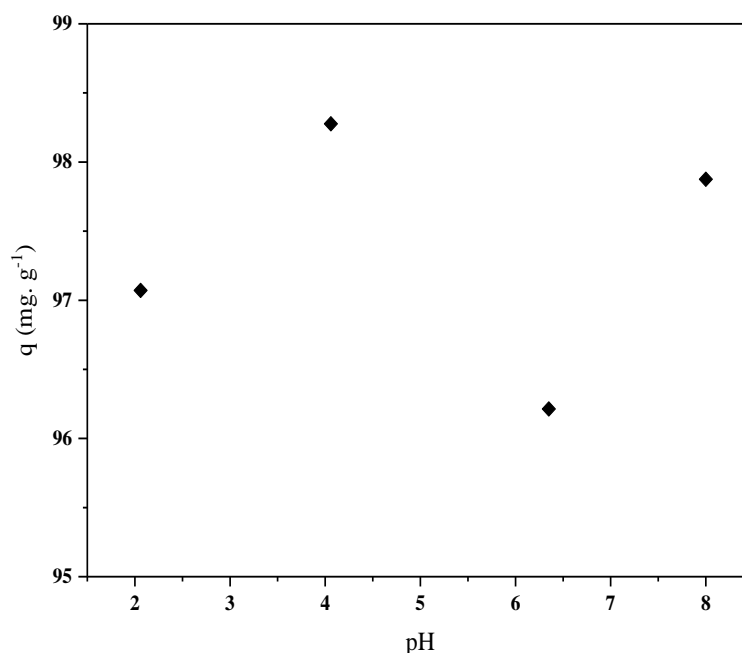


Figure II. 6: Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BT
($V=50 \text{ ml}$, $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $T= 293\text{K}$, $t = 15 \text{ min}$, $m= 15 \text{ mg}$)

Comme le montre la Figure II. 6, l'efficacité d'élimination du colorant étudié en fonction de pH est remarquable, une augmentation de l'adsorption est observée dans la plage de 2 à 4, suivie par une diminution dans l'intervalle de 4 à 6.5 et enfin une autre augmentation de pH 6.5 à pH 8 ce qui peut être dû à l'augmentation de la concentration en ions OH^- et par conséquent, la fixation des ions du colorant chargé positivement sur la surface de la bentonite chargée négativement [19]. [20].

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi un pH de 6.35 (sans aucun ajustement).

II.6.5. Effet de la température sur l'adsorption

La température a un effet majeur sur le processus d'adsorption du bleu de toluidine par la bentonite qui a été étudié pour une gamme de température allant de 293 K à 323 K.

La figure II.7 présente l'influence de la température sur la quantité du colorant retenu par l'adsorbant.

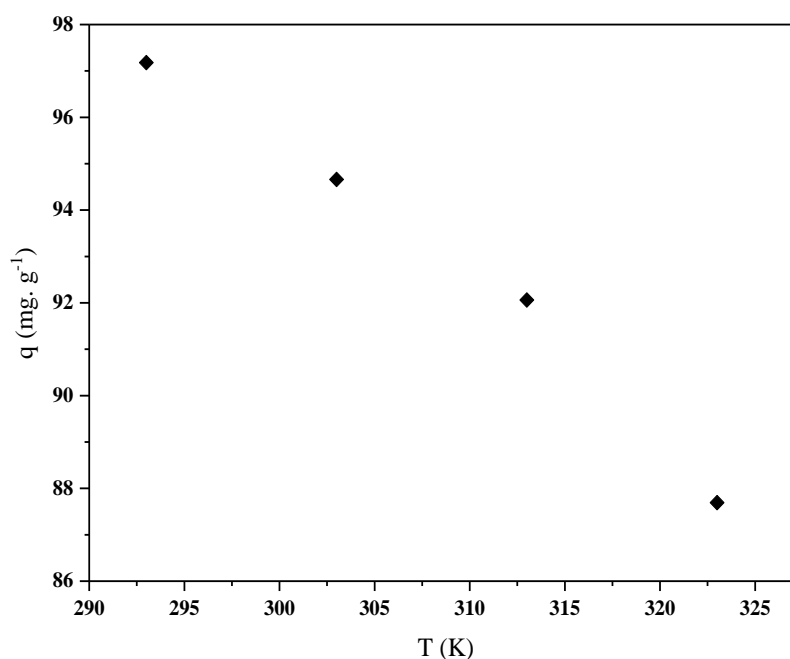


Figure II. 7: Effet de la température de la solution sur l'adsorption du BT sur bentonite ($V=50$ ml, $C_0 = 30$ mg. L^{-1} , $v = 250$ tr. min^{-1} , $\text{pH}= 6.35$, $t = 15$ min, $m= 15$ mg)

La figure montre qu'une augmentation de la température s'accompagne par une diminution de la quantité d'adsorption du colorant BT qui passe de 97.18 mg. g^{-1} (293K) à 87.7 mg. g^{-1} (323K). Cette augmentation de la température peut perturber l'équilibre chimique du système et diminuer l'activité de la surface ce qui peut défavoriser le mécanisme d'adsorption.

Cela, peut-être dû à l'affaiblissement des forces d'adsorption entre les espèces de

colorants et les sites actifs sur la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation de la température [21].

II.7. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps fixé sur un adsorbant.

Nous avons adopté trois modèles de cinétique à savoir le pseudo premier ordre PPO, le pseudo second ordre PSO et la diffusion intra-particulaire DIP.

II.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption. La constante de vitesse d'adsorption du modèle de Lagergren est déduite à partir du graphique de représentation linéaire du $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t est représenté sur la figure suivante [22]:

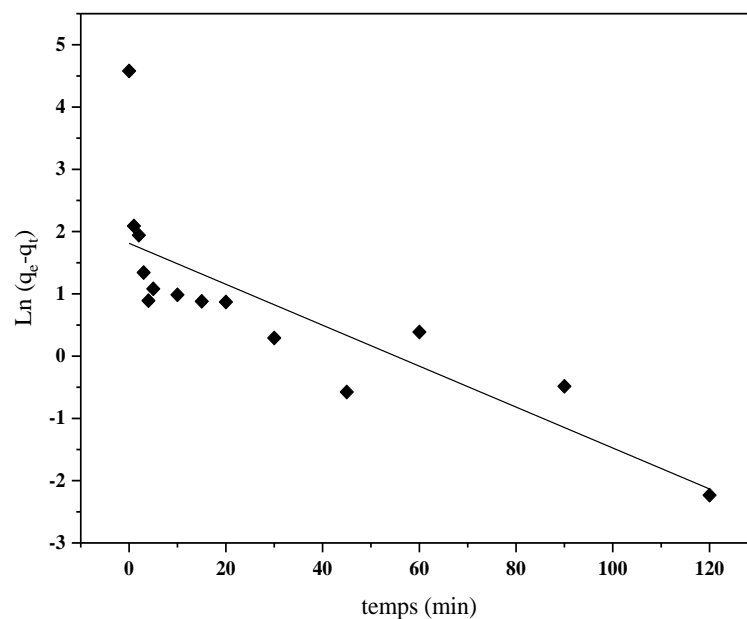


Figure II. 8: modele d'adsorption du pseudo premier ordre du BT sur bentonite.

II.7.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre (Blanchard)

Le modèle du pseudo-second ordre donné par l'équation I.10 qui permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

Le graphique de représentation linéaire du t/q_t en fonction de t pour l'adsorption de BT est représenté sur la figure suivante :

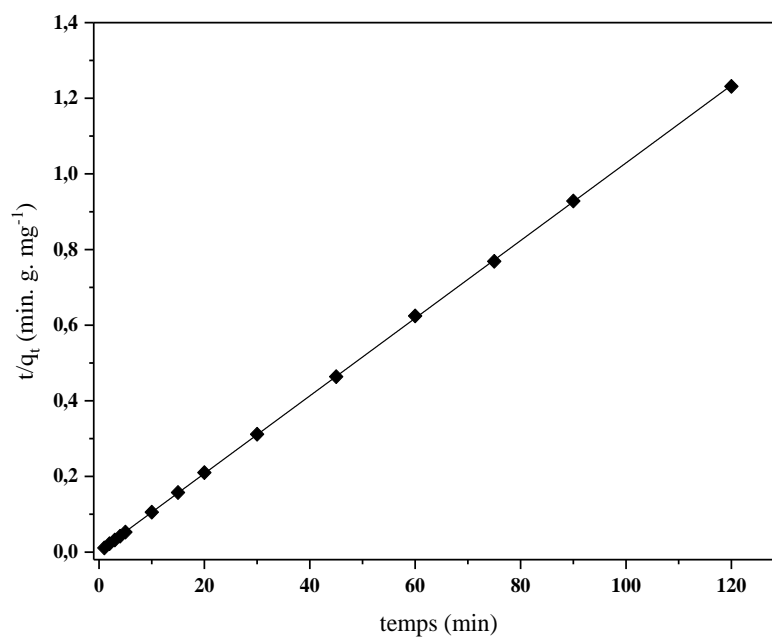


Figure II. 9: modele d'adsorption du pseudo second ordre du BT sur bentonite

II.7.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)

Weber et Morris ont montré que la quantité en adsorbat est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$) représenté sur la figure suivante, dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (k_{id}).

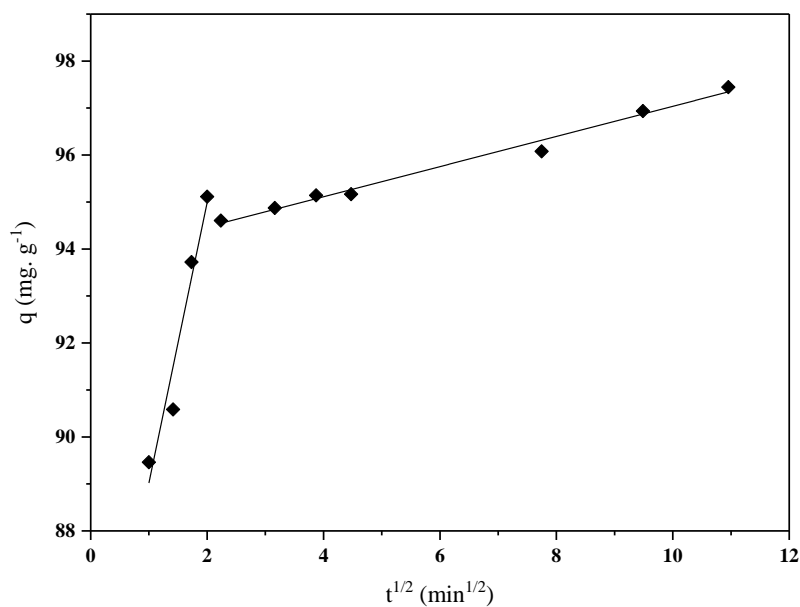


Figure II. 10: modele d'adsorption de BT par bentonite selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

A partir des graphiques tracés précédemment, nous avons regroupé les différentes constantes de chaque modèle à savoir les constantes de vitesses, les coefficients de corrélation et les quantités adsorbées à l'équilibre dans le tableau II.2.

Tableau. II. 2: Valeurs des constantes et coefficients de corrélation des deux différents modèles cinétiques.

Modèles cinétiques	$q_e \text{ exp (mg. g}^{-1}\text{)}$	97.55
Pseudo premier ordre	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.028
	$q_{e,\text{calc}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	4.23
	R^2	0.838
	R^2	0.99
Pseudo second ordre	$K_2 \text{ (g .mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0.042
	$q_{e,\text{calc}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	97.09
	R^2	0.99
	R^2	0.945
Diffusion intra particulaire	$K_{id1} \text{ (mg. g}^{-1}\text{. min}^{1/2}\text{)}$	5.964
	$C_1 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	83.06
	R^2_1	0.945
	$K_{id2} \text{ (mg. g}^{-1}\text{. min}^{1/2}\text{)}$	0.35
	$C_2 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	93.91
	R^2_2	0.848

D'après les résultats obtenus indiqués sur le (Tableau II-2), on remarque que la valeur de la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre déterminée théoriquement pour le pseudo premier ordre est complètement différente de celle mesurée expérimentalement, en revanche, le modèle de pseudo second ordre est plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption du BT par la bentonite avec un coefficient de corrélation élevé et proche de l'unité, ainsi, la valeur de la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par ce modèle coïncide avec celle déterminée expérimentalement.

Généralement pour que le modèle de diffusion intra particulaire soit applicable, il faut que la courbe soit linéaire. Toutefois dans certains cas le tracé de ce modèle peut prendre une

forme multilinéaire justifiant que le processus d'adsorption est contrôlé par plusieurs étapes[32].

Pour l'adsorption du BT, la présence de deux droites est clairement observée, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption dans ce cas est contrôlé par deux étapes : La première est liée au transfert de masse vers la surface extérieure de la bentonite suivie d'une diffusion intra particulaire.

La constante de diffusion k_{id} diminue d'une façon remarquable avec le temps, ce qui peut être expliqué par le fait qu'à l'état initial la grande diffusion du colorant à l'intérieur de la structure de l'adsorbant provoque une diminution importante du nombre des pores disponibles pour la diffusion ce qui réduit le mouvement des molécules dans ces pores et par la suite la diffusion du soluté [33].

II.8. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'isotherme d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption du BT sur la bentonite et le type de mécanisme d'adsorption [23]. Pour cela, nous avons varié la concentration initiale de 10 mg. L^{-1} à 80 mg. L^{-1} pour une masse de 15 mg , pH de la solution et température ambiante [24]. La figure II.11, illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre $q_e = f(C_e)$.

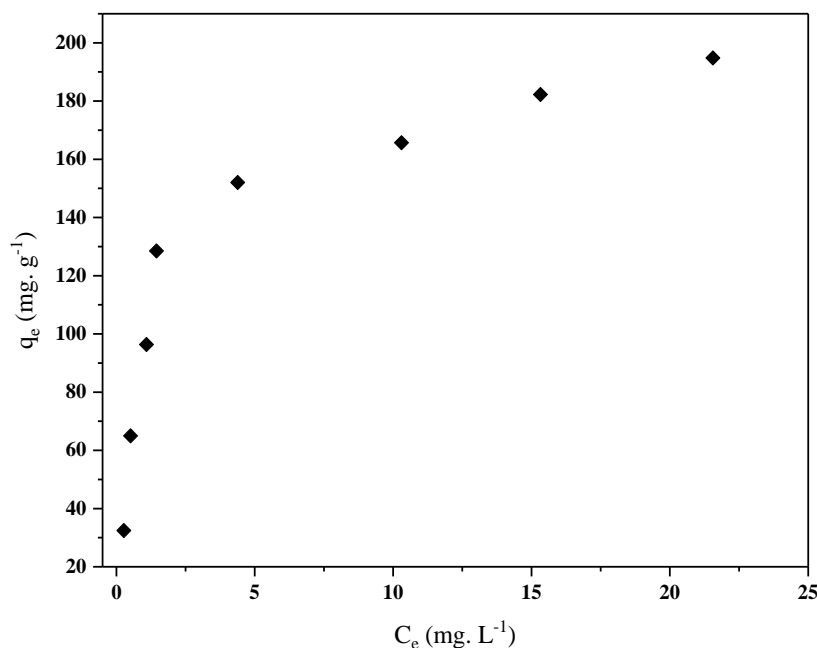


Figure II. 11: Isotherme d'adsorption du BT ($V = 50 \text{ ml}$, $V = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $t = 15 \text{ min}$, $\text{pH} = 6.35$, $m = 15 \text{ mg}$).

La figure montre que l'isotherme d'adsorption de BT sur la bentonite correspond à l'isotherme du type L (dite de Langmuir) selon la classification de Giles et al, ce type indique une augmentation continue de la quantité adsorbée avec la concentration de l'adsorbat. De plus, cette isotherme indique une forte affinité entre la surface de l'adsorbant et les molécules réactives du colorant.

II.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette étude a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption de BT par la bentonite et de bien préciser les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes qui fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant- adsorbat. Pour cela, trois modèles les plus couramment employés sont utilisés à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.9.1. Isothermes de Langmuir

La modélisation des isothermes d'adsorption du BT sur la bentonite par le modèle de Langmuir type II a été réalisée avec la forme linéarisée $C_e/q_e = f(C_e)$:

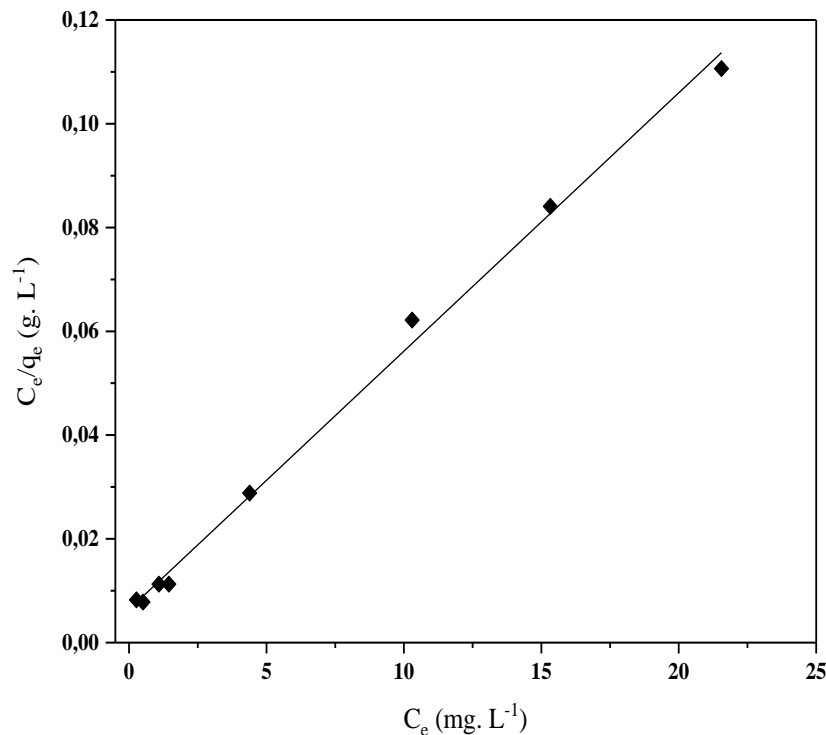


Figure II. 12: Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption du BT sur la bentonite.

Les résultats obtenus à partir du modèle de Langmuir sans regroupés dans le tableau suivant :

Tableau. II. 3: Valeurs des constantes et coefficient de corrélation de Langmuir

q_m (mg. g ⁻¹)	200
K_L (l.mg ⁻¹)	0.78
R^2	0,997

Il est intéressant de noter que, le colorant a une structure cationique et donc il s'adsorbe plus facilement. Ceci est confirmé d'une part, par la valeur de la capacité maximale de rétention de ce colorant qui est de l'ordre de 200 mg. g⁻¹ et d'autre part, un excellent coefficient de corrélation ($R^2 = 0,997$), Donc, cette isotherme indique une forte affinité entre la surface du de l'adsorbant et les molécules réactives du colorant [25].

II.9.2. Isothermes Freundlich

Le modèle de Freundlich est le plus communément utilisé, il s'applique à de nombreux cas, notamment l'adsorption multicouche avec possibilités d'interactions entre les molécules adsorbées. La figure ci-dessous représente l'isotherme de Freundlich, en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ [26]:

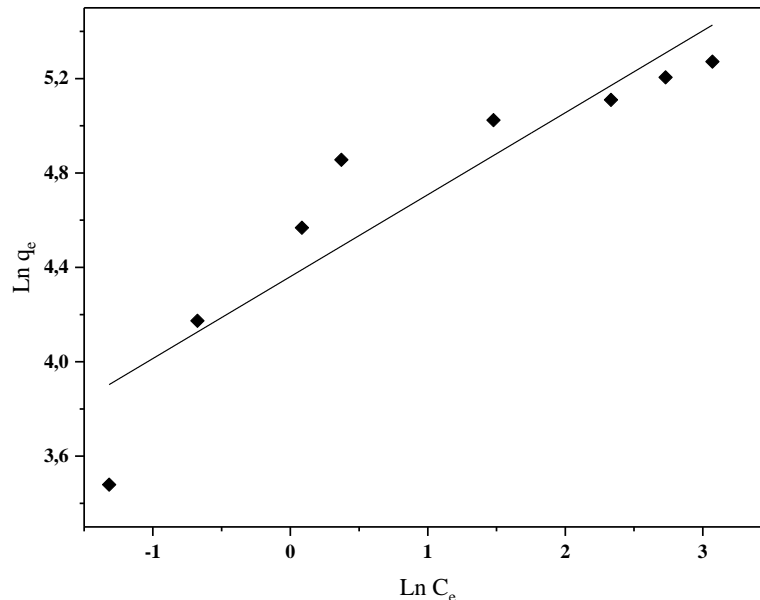


Figure II. 13: Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption du BT sur la bentonite.

Les résultats de la modélisation selon le modèle de Freundlich sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau. II. 4: Valeurs des constantes et coefficient de corrélation de Freundlich.

1/n	2.879
n	0.347
K_F	11.85
R²	0,847

D'après les résultats obtenus du graphique II.13 et le tableau II.4, l'adsorption du bleu de toluidine par la bentonite défavorable avec un $R^2 = 0,847$ [27].

K_F est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, c'est-à-dire que plus sa valeur est grande, plus l'adsorption est importante, ce qui n'est pas le cas pour cette étude ($K_F = 11.85$). L'autre constante de Freundlich, ($n = 0.347$), il est suggéré que si n est inférieur à l'unité indique que l'adsorption est un processus chimique ; tandis que n supérieur à l'unité est associé à une adsorption et à un processus physique [28].

II.9.3. Isotherme Temkin

Pour déterminer les constantes de l'isotherme de Temkin, nous avons tracé la courbe de q_e en fonction de $\ln C_e$ (figure II.14) :

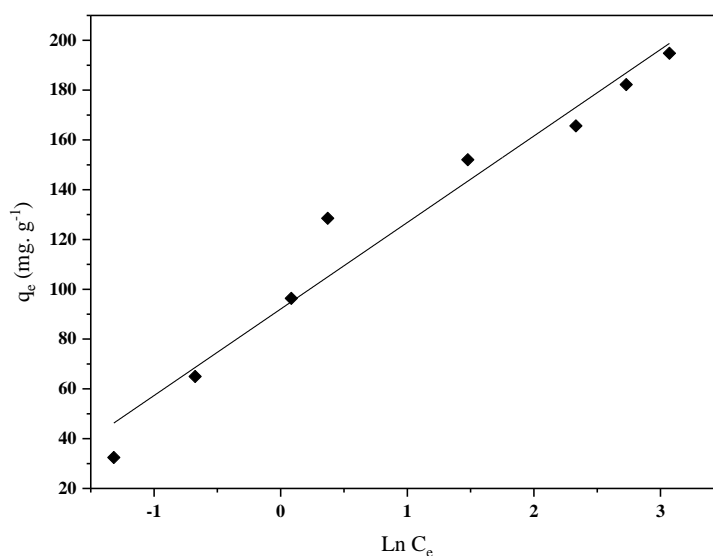


Figure II. 14: Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de BT sur la bentonite.

Les paramètres B , K_T , ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont résumés dans le tableau II.5

Tableau. II. 5: Valeurs des constantes et coefficient de corrélation de Temkin.

B (j. mol⁻¹)	34.751
b_T (L. mg⁻¹)	70.099
K_T	14.147
R²	0,961

D'après les résultats obtenus précédemment, nous constatons que le modèle de Temkin est adéquat pour linéariser l'adsorption de BT ceci est confirmé par un coefficient de corrélation $R^2 = 0,961$.

Ainsi, la constante liée à l'énergie d'adsorption B est positive ($B = 34.75 \text{ j. mol}^{-1}$), ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique.

II.10. Etude Thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont considérés comme des indicateurs réels pour l'application d'un processus d'adsorption, qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du colorant BT par la bentonite, nous avons suivi la décoloration en variant la température des solutions colorées de 273K à 323 K.

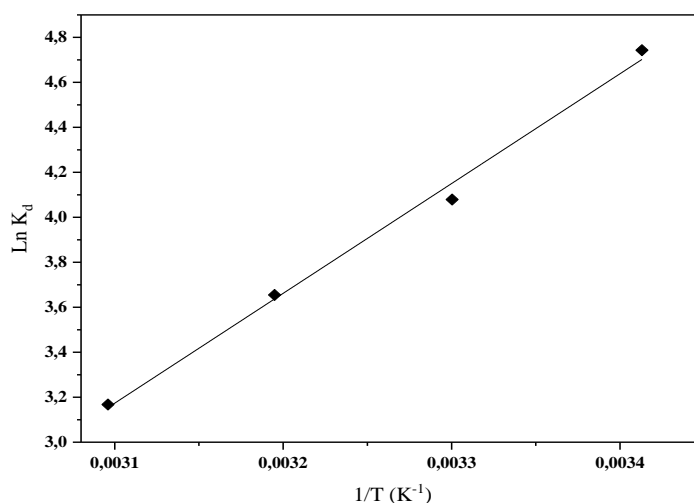


Figure II. 15: Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de BT sur bentonite.

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure II.15), nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives au système adsorbât/adsorbant étudié qui sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau. II. 6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BT sur bentonite

T(K)	ΔH° (J. mol ⁻¹)	ΔS° (J.K ⁻¹ . mol ⁻¹)	R ²	ΔG° (J. mol ⁻¹)
293				-11452,843
303				-10455,123
313	-40597.26	-99.479	0,9944	-9460,333
323				-8468,773

D'après la figure II.15 les résultats du tableau II.6, nous constatons que les valeurs de l'enthalpie libre sont négatives ($\Delta G^\circ < 0$) et augmentent avec l'augmentation de la température ce qui indique que le processus d'élimination du bleu de toluidine par la bentonite est spontané [29].

La valeur calculée de l'enthalpie est aussi négative ($\Delta H^\circ < 0$), ce qui montre que ce procédé est exothermique en confirmant les résultats obtenus précédemment, aussi, ($\Delta H^\circ = -40,597$ kJ. mol⁻¹) montre qu'il s'agit d'une physisorption.

Par ailleurs, la valeur négative de l'entropie standard ΔS° peut être utilisée pour décrire le caractère aléatoire à l'interface BT-bentonite et suggère que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution [30].

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier expérimentalement l'élimination d'un colorant cationique bleu de toluidine (BT) par adsorption sur une bentonite de la région ouest de l'Algérie.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- Une augmentation excessive de la masse de l'adsorbant peut diminuer l'adsorption. En effet, l'adsorption est favorisée à des faibles masses de bentonite ($m=15$ mg).
- L'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant étudié a montré que le processus est très rapide ; plus de 94.61 mg. g^{-1} de quantité adsorbée du colorant est atteinte pendant les cinq premières minutes pour une concentration de 30 mg. L^{-1} de BT.
- Le processus d'adsorption dépend faiblement du pH de la solution d'où on a choisi de travailler dans un milieu à pH naturel (6.36).
- L'effet de la température est remarquable sur l'adsorption du BT par la bentonite d'où le fonctionnement à une température ambiante reste le meilleur choix.
- L'isotherme d'adsorption du BT sur la bentonite est de type L selon la classification de Giles et all.
- L'adsorption du colorant étudié suit une cinétique du pseudo second-ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.
- L'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin à l'ensemble des points expérimentaux indiquent que le processus de fixation de ce colorant sur la bentonite semble bien corrélé par les modèles de Langmuir et Temkin avec une capacité d'adsorption maximale égale à 200 mg. g^{-1} .
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont négatives (ΔG° , ΔH° et $\Delta S^\circ < 0$) montrent que le processus d'adsorption est spontané, exothermique avec une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/liquide, donc on peut dire que l'affinité de la bentonite avec le BT est forte avec une grande capacité d'adsorption.

Ce mémoire ouvre plusieurs perspectives pour la recherche qui portent sur la nécessité de :

- Etudier physico-chimiquement et caractériser l'adsorbant utilisé ;
- Régénération du support étudié :
- Tester d'autres polluants (médicaments, métaux lourds...)
- Effectuer une étude en mode hydrodynamique

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Chaheb, N., *L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt*. 2016.
2. Saoudi.S, H.O., Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master, Université Bejaïa 2012-2013.
3. Madani Med.A, A.d.u.c.b.B.d.m.s.d.a.c.a.e.p., charbon en grain et la bentonite), Mémoire de Master, Université Biskra 2014.
4. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, M.d.M., Université Setif-1.
5. Azbar, N., T. Yonar, and K. Kestioglu, Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 2004. 55(1): p. 35-43.
6. Boulal.A, B.M., Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université Oran 2014.
7. Azbar, N., T. Yonar, and K. Kestioglu, *Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent*. *Chemosphere*, 2004. 55(1): p. 35-43.
8. R. A. B. Drury, C.S.H.T. and v. Ulster Med J., 1967 summer, p. 172
9. Bendou.S, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magistère, Université Boumerdes 2009.
10. Moussaoui.Z, I.d.d.à.t.l.b.s., Mémoire de Master, Université Tlemcen 2012.
11. Bensid, N., Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques. 2016, Badji Mokhtar- ANNABA.
12. Benchikh.S, s., caractérisation et propriétés catalytiques-dans la réaction de fermage du méthane-des matériaux à base de montmorillonite supporte sur le nickel et cobalt, Mémoire d'Ingénieur, Université Jijel 2010.
13. Abdelouahab, C., et al., *Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles (Cd II et Zn II)*. *Rev. Int. Sci. eau*, 1987. 3(2): p. 33-40.
14. Lakhache.S, Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée, Mémoire de Master, Université Saïda 2016-2017.
15. Yu, B., et al., *The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper*. *Journal of hazardous materials*, 2000. 80(1-3): p. 33-42.
16. BOUAZZA, F., *Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées*. 2012.
17. Karim, A., et al., Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Journal of Water Science*, 2010. 23(4): p. 375-388.
18. Bouchelkia, N.a.L.M., Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba. 2015, Abderrahmane Mira-Bejaia.

19. A.H. Gemeay, E.F.A., R.G. El-Sharkawy, Immobilization of green synthesized silver nanoparticles onto amino-functionalized silica and their application for indigo carmine dye removal, *Water, Air, & Soil Pollution* 229 (2018) 16.
20. V. Bernal, A.E., L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons, *Molecules* 22 (2017) 1032.
21. Degbe, A., et al., Biosorption of methylene blue solution: Comparative study of the cactus(*Opuntia ficus indica*) of Lomé (CL) and Marrakech (CM) *Journal of Materials and Engineering Structures*, 2016. 7(12): p. 4786-4794.
22. Dotto, G.a.L.P., Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. 187(1-3): p. 164-170.
23. Budnyak, T.M., et al., Chitosan deposited onto fumed silica surface as sustainable hybrid biosorbent for Acid Orange 8 dye capture: Effect of temperature in adsorption equilibrium and kinetics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020. 124(28): p. 15312-15323.
24. Dawood, S.a.T.K.S., Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, 2012. 46(6): p. 1933-1946.
25. Chennini, H., et al., Decolourization of azo dye orange g by Fenton and photo-Fenton processes in aqueous solution. *International journal of chemical science*, 2008. 6: p. 619-630.
26. Vimonses, V., et al., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, 2009. 148(2-3): p. 354-364.
27. Mohamad Amran Mohd, S., et al., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 2011. 280(1-3): p. 1-13.
28. Tushar Kanti, S., A. Sharmeen, and H. Ang, Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of *Pinus radiata*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2011. 218(1): p. 499-515.
29. Kumar, P.S., et al., Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 2010. 261(1-2): p. 52-60.
30. Elmoubarki, R., et al., Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water resources and industry*, 2015. 9: p. 16-29.
31. HENKEL, James. *Essentials of drug product quality*. J of Pharmaceutical Sciences. 1978.
32. Weber et Smith, 1987; Tien, 1994; Mc Kay, 1998; Crini et Badot, 2010
33. Weber et Morris, 1963 ; Kannan et Sundaram, 2001 ; Crini et Badot, 2008.

عنوان المذكرة: دراسة تجريبية لامتزاز صبغة كاتيونية على البنتونيت

المؤطر: بطانة فاطمة الزهراء

الإسم: محمد

اللقب: زياني

المؤطر: بريشي نور الهدى

الإسم: رضوان

اللقب: تزيوي

ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة قوة حركية الادمصاص الملون التولويدين الازرق في وسط مائي بواسطة طين من نوع بنتونيت. التحليل الكمي للملون تمت متابعته بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وقد تم تحديد أفضل ظروف الامتزاز من خلال تغيير عدة عوامل كتركيز الممتز، درجة الحموضة، وقت المزج، درجة الحرارة و كمية الطين المستعملة. يتم وصف الامتزاز بشكل جيد من خلال نموذج لانجمير. ويتم وصف النتائج الحركية بشكل أفضل من خلال نموذج شبه الدرجة الثانية والانتشار داخل الجسيمات ليس الخطوة الوحيدة المقيدة.

كلمات مفتاحية: التولويدين الأزرق، بنتونيت، الامتزاز، حركية، ايزوترم.

Memory title : Experimental study of the adsorption of a cationic dye on bentonite

Name: Mohammed

First name: ZIANI

Directed by: BATANA Fatima Zohra

Name: Radhwane

First name: TZIOUI

Directed by: BRICHI Nour Elhouda

Abstract:

The objective of this work is the kinetic study of the adsorption of toluidine blue in aqueous media by bentonite. Quantitative dye analysis was followed by UV-Visible spectrophotometry. The best adsorption conditions were determined by varying various parameters such as agitation time, adsorbate concentration, initial pH, adsorbent mass and temperature. The adsorption is well described by the Langmuir model, the kinetic results are best described by the pseudo second order and the intra-particle diffusion is not the only limiting step.

Key words: Toluidine Blue, bentonite, adsorption, kinetic, isotherm.

Titre du mémoire : Etude expérimentale de l'adsorption d'un colorant cationique sur la bentonite

Nom : Mohammed

Prénom : ZIANI

Encadrante : BATANA Fatima Zohra

Nom : Radhwane

Prénom : TZIOUI

Co-Encadrante : BRICHI Nour Elhouda

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de toluidine en milieu aqueux par une bentonite. L'analyse quantitative du colorant a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Les meilleures conditions d'adsorption ont été déterminés en faisant varier différents paramètres tels que le temps d'agitation, la concentration d'adsorbat, le pH initial, la masse d'adsorbant et la température. L'adsorption est bien décrite par le modèle de Langmuir. Les résultats cinétiques sont mieux décrits par le pseudo second ordre et la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.

Mots clés : Bleu de toluidine, bentonite, adsorption, cinétique, isotherme.

Le résumé doit être rédigé en deux langues différentes au moins