

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique Appliquée

Par :

Taleb souhir

THEME

Caractérisation de trois variétés d'Argiles locales utilisées comme adsorbant du Bleu de méthylène

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr .Guibadj Abdel Anser

Président

Mr .Taouti bouabdalah

Examinateur

Mlle. BATANA Fatima Zohra

M.A.A

Rapporteur

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En second lieu, au département de science de la matière a l'université de Amar Téliidji à Laghouat.

*Et on nous tenons à remercier notre chef département Mr Hamdi Ahmed Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury Mr (**A. Guibadj**) et Mr(**B. Taouti**) pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous sincères remerciements à notre encadreur Mlle : **Batana FATIMA EL ZAHRA**, son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail. Nos remerciements à algérienne des eaux spécialement Mr **TALEB AHMED ET LABORATOIRE DE GENIE CIVIL** ,Laboratoire de Médecine **POUR VOS COOPERATION ET** s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.*

Merci également à mes collègues.

Enfin, mes remerciements iront à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci infiniment

Souhir

*Mes amis (e)s : Soumia BOURAKNA, Imane HOUARI, Nasira RAHMANIA, Sarah DEMANA, Amina ATTIA, Zahra BENJEDO, Siham BENKATTAS, Rofida ATTACHI, Leila, Sara, Rokia(GUETTAF).
Yousef DAHAM, Hocine MEDDAH, Nasrddine FEKHAR, Mohamed GUETTAF, Hamza DOUDOU, OUALI Mustafa.*

Mes enseignant(e)s.

A tous ceux qui me sont chers.

Souheír

*J'exprime ma gratitude et mes remerciements les plus
sincères et*

*Les plus Profonds à Dieu tout puissant qui m'a donné
la force et*

La patience pour pouvoir accomplir ce travail à terme.

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mes grands-parents (Fatna et Ahmed)

Mes grands-parents

Mon père Ahmed et ma mère Fatiba.

Mes frères billal et Aymen

Mes sœurs :

Siham et son mari Abdelkader

Chabrazed et son mari Zakaria

Rania et Lina Fatima Zobra

Yamina et son mari saffedine

A mes anges Iyad et Ahmed

Rayan, Ihsan, Yassine

Mes oncles :

Lakhdar, Larbi, Hocine et Nadir

Mohamed, Sadek, Saffedine et Omar

Tantes : Kheira, Zobra et Saadia

Om lkhir et Yamina

Mes cousins et cousines

Merci à tous ceux qui porte les noms : Taleb, Bensaddok,

Bargui, Chaoui, Hammad, Mebarki, Guerazem,

Ghanem, Benamra

Liste des Figures

Figure I.1 : Schéma représentant les sites octaédrique et tétraédrique.....	
Figure I.2 : Couches tétraédriques et octaédriques.....	
Figure II.1 : Différents domaines d'applications des colorants.....	
Figure II.2 : Molécule de bleu de méthylène : a) structure chimique ; b) volume rectangulaire.....	
Figure III.1 : Mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain.....	
Figure IV.1 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.....	
Figure IV.2 : Spectre UV relatif au pic du BM.....	
Figure IV.3 : Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=665$ nm).....	
Figure IV.4 :	
Figure IV.5 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile verte ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹).....	12
Figure IV.6 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile marron ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹)...	
Figure IV.7 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile rouge ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹).....	
Figure IV.8 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile verte ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹).....	
Figure IV.9 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile marron ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹)....	
Figure IV.10 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile rouge ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹)....	
Figure IV.11 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile verte ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹).....	
Figure IV.12 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile marron ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹)...	
Figure IV.13 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile rouge ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹)....	
Figure IV.14 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile verte à différentes masses ($C_0 = 10$ mg. L ⁻¹ , 250 tr. min ⁻¹).....	

<p>Figure IV.15: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile marron à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 250 tr. min^{-1}).....</p>	
<p>Figure IV.16 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile rouge à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 250 tr. min^{-1}).....</p>	

Liste des tableaux

Tableau I.1 :	Différentes caractéristiques des argiles.....	7
Tableau II.1 :	Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	9
Tableau II.2 :	Classification chimique des colorants.....	10
Tableau II.3 :	Classification tinctoriale des colorants.....	11
Tableau II.4 :	Propriétés physico-chimiques et structurale du bleu de méthylène.....	14
Tableau III.1 :	Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	17
Tableau IV.1 :	Caractérisation de la régression linéaire de BM.....	25
Tableau IV.2	Différentes caractéristiques obtenus pour les argiles utilisées.....	26
Tableau IV.3 :	Modèles de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2.....	37
Tableau IV.4 :	Valeurs de constantes et des coefficients de corrélation des cinétiques d'adsorption.....	40

SOMMAIRE

Dédicaces	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Introduction générale	1
Partie bibliographique	
Chapitre I : Argiles	
I. Adsorbants	3
I.1. Argiles	3
I.2. Cristallochimie des minéraux argileux	3
I.3. Structure de minéraux argileux	4
I.3.1. Couche tétraédrique5
I.3.2. Couche octaédrique	5
I.4. Classifications des argiles	5
I.5. Types d'argile	6
I.6. Propriétés des argiles	7
Chapitre II : Colorants	
II. Colorants	8
II.1. Historique	8
II.2. Définition	8
II.3. Types des colorants8
II.3.1. Colorants naturels	8
II.3.2. Colorants synthétiques	9
II.4. Classification des colorants	9

II.4.1. Classification chimique	9
II.4.2. Classification tinctoriale (selon le domaine d'application).....	10
II.5. Aspect toxicologique	12
II.6. Utilisation des colorants	12
II.7. Bleu de méthylène.....	13
II.8.Utilisation.....	14
II.9.Toxicité	14
Chapitre III : Adsorption	
III. Phénomène d'adsorption.....	15
III.1. Définition.....	15
III.2. Types d'adsorption.....	15
III.2.1. Adsorption physique	15
III.2.2. Adsorption chimique	15
III.3. Facteurs influençant l'adsorption	16
III.4. Description du mécanisme d'adsorption	17
III.5. Application de l'adsorption.....	17
III.6. Cinétique d'adsorption	18
III.6.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergen)	18
III.6.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (Lagergen)	19
Chapitre IV : Partie expérimentale	
IV.1. Produits.....	20
IV.2. Matériels	20
IV.3. Préparation des échantillons argileux.....	20
IV.4. Processus d'adsorption	20
IV.5. Protocole de la cinétique d'adsorption	21
IV.6. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	22
IV.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage	23
	24

IV.8. Caractérisation des argiles utilisées	
IV.9. Cinétique d'adsorption	26
IV.9.1. Influence de la masse des argiles sur la cinétique d'adsorption.....	29
IV.9.2. Modèles cinétique.....	36
Conclusion générale.....	41
Références bibliographiques.	

Introduction générale

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut.

Parmi les conséquences de cette croissance rapide est : le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. L'un des importants polluants, on peut citer les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé. Ce qui peut entraîner des risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement [1].

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, ainsi en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques. Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées.

Nous citons à titre d'exemples : l'adsorption l'échange d'ions, floculation-coaccusation ...etc. Dans ce travail, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption de bleu de méthylène sur l'argile en poudre. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement l'étude spectrale de ce colorant, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et l'influence de la masse de l'adsorbant.

Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant cette adsorption [2].

Notre objectif est travail d'étude de l'adsorption de bleu de méthylène sur différentes types d'argile en poudre.

Ce travail est présente sous forme deux grandes parties :

La première partie se subdivise en trois chapitres :

- ❖ Une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur les adsorbants notamment les argiles.
- ❖ Rappel sur les colorants et plus précisément le bleu méthylène et ses caractéristiques.
- ❖ Rappels sur l'adsorption, la cinétique et ses différents modèles.

La deuxième partie comporte :

- ❖ L'exploitation des produits, du matériel et du protocole expérimental.
- ❖ Les résultats expérimentaux et leur discussion.

I. Adsorbants

Généralement, les adsorbants réalisent la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange, au sens strict, tous les solides sont des adsorbants.

Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques variant de 100 m². g⁻¹ à 2000 m². g⁻¹, ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieurs à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC).

Les adsorbants industriels les plus utilisés sont :

- Charbons actifs (surface spécifique 400 à 2000 m². g⁻¹),
- Zéolithes (surface spécifique 500 à 800 m². g⁻¹),
- Gels de silice (surface spécifique 600 à 800 m². g⁻¹),
- Argiles activées ou terres décolorantes (surface spécifique 100 à 800 m². g⁻¹),
- Alumines activées (surface spécifique 200 à 400 m². g⁻¹) [1].

Parmi les adsorbants cités précédemment, les argiles qui sont des excellents adsorbants grâce à leur capacité d'adsorption des molécules organiques ainsi que leur disponibilité, d'où leur utilisation dans des domaines très variables

I.1. Argiles

Les argiles sont des produits de décomposition, qui proviennent de l'érosion de roches silicatées par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. [1].

On distingue les argiles résiduelles (qui restent sur place), telles que les argiles de décalcification ; et les argiles transportées sur de longues distances par les cours d'eau [2].

Les minéraux argileux dont le diamètre est inférieur à deux micromètres (2µm) qui représentent les individus cristallins sont responsables des principales propriétés des argiles telles que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption [1].

I.2. Cristallographie des minéraux argileux

En 1980, les comités des nomenclatures de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) ont fixé une standardisation des termes structuraux (plan, couche et

feuille) se référant à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- **Plans** : (planes) sont constitués par les atomes.
- **Couches** : tétraédrique ou octaédrique, sont formés par une combinaison de plans.
- **Feuillets** : sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur [2].

I.3. Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées d'empilements de feuillets bidimensionnels silicatés, ces derniers sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres de SiO_4 et d'une couche d'octaèdres d'oxyde métalliques alumineux ou magnésiens dans un rapport 2:1 ou 1:1 [3].

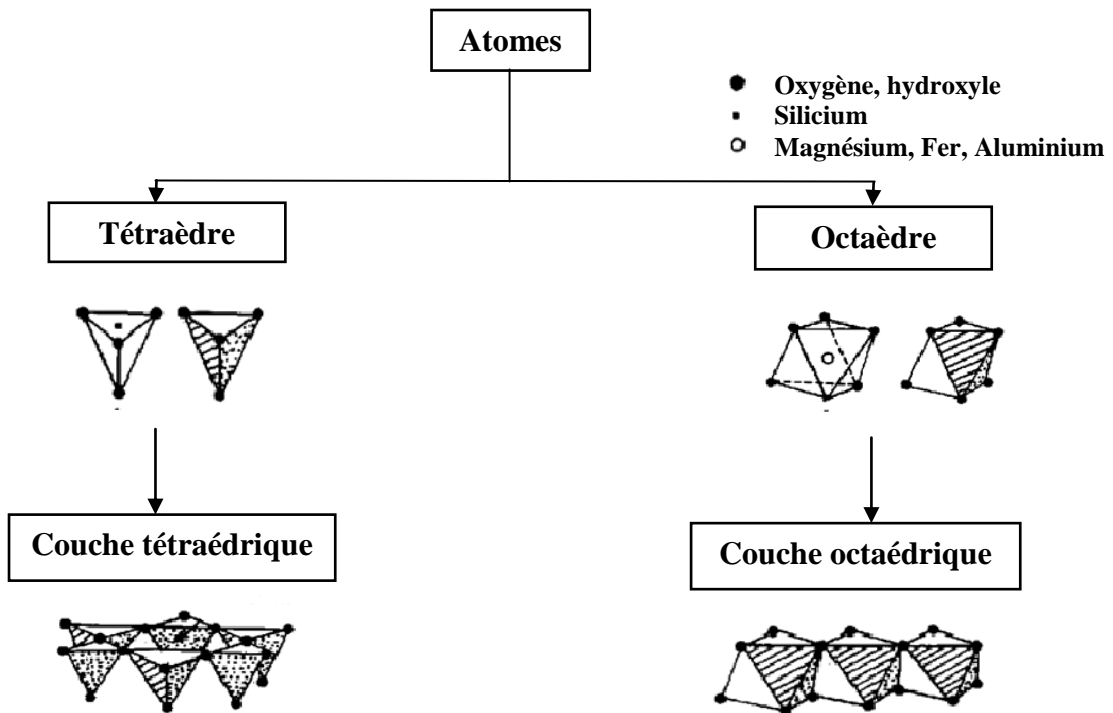


Figure I.1 : schéma représentant les sites octaédrique et tétraédrique [3].

I.3.1. Couche tétraédrique

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'Oxygène et le centre par un atome de Silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{3+} .

I.3.2. Couche octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg) [4].

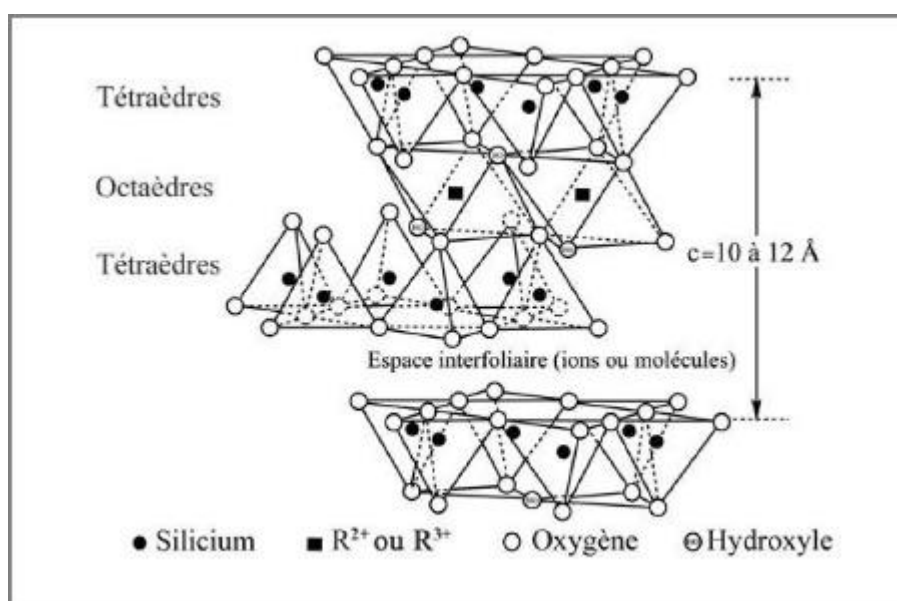


Figure I.2 : Couches tétraédriques et octaédriques [4]

I.4. Classifications des argiles

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- **Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- **Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- **Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.

- **Minéraux inter stratifiés** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus [2].

I.5. Types d'argile

a) Kaolinite (1/1, d=7Å°) : Elle est neutre, c'est-à-dire, il n'y a pas de substitution dans les couches octaédrique et tétraédrique. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés avec un pH acide, surtout en climat subtropical et tropical.

La kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères [2], [5].

b) Illites (2/1, d=10Å°) : Association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

c) Smectites (2/1, d= 14 Å°) : L'empilement des feuillets est désordonné, ce désordre chimique et structural et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption de molécules variées (eau, cations, molécules organiques) dans l'espace interfoliaire qui s'écarte ($d = 18 \text{ Å}^\circ$). Les smectites, en particulier les montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme des interstratifiés. [5].

Ce sont des phyllosilicates de formule de base : $4SiO_2 \text{ Al}_2O_3 \cdot 2H_2O$, plus riche en silice que la kaolinite. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur est de 10 Å° avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} .

On peut distinguer deux types de ce matériau : les di-octaédriques et les tri-octaédriques [4]

d) Chlorites (2/1, d= 14 Å°) : L'espace interfoliaires des chlorites est garni par une couche Composée de Mg et OH. L'Aluminium est remplacé localement par le fer. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques ; elles sont également formées

pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif [6].

e) **Vermiculite (2/1, d= 12 Å)** est fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du fer et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes [5].

Les vermiculites appartiennent à la famille des phyllo silicates 2:1. Elles sont majoritairement tri-octaédriques. Elles représentent un déficit de charge important essentiellement dû aux substitutions tétraédriques et la compensation est assurée dans l'espace inter foliaire par des cations (Mg^{2+} principalement) et des couches d'eau [2].

Le tableau ci-dessous résume les différentes caractéristiques des argiles

Tableau I.1 : Différentes caractéristiques des argiles [2].

Nom	Type	Structure	Epaisseur (°Å)	Diamètre de la particule (cm)	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Kaolinite	1/1	2 couches T-O T-O	7	0,1 - 4	10 – 30
Illite	2/1		10	0,1 - 1	100 – 175
Smectite	2/1	3 couches T-O-T T-O-T	14	0,1	700 – 840
Vermiculite	2/1		12	0,1	760
Chlorite	2/1	4 couches T-O-T-O T-O-T-O	14	0,1	20

I.6 Propriétés des argiles

Les roches argileuses ont les propriétés physiques suivants :

- ✓ **Fragilité** : elles cassent et se raient facilement.
- ✓ **Coloration** : leur couleur varie selon les minéraux dont elles sont constituées.
- ✓ **Transformabilité** : on peut les cuire pour obtenir des céramiques.
- ✓ **Miscibilité à l'eau** : elles ne se dissolvent pas mais gonflent pour former une pâte [8].
- ✓ **Surface spécifique** : Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions.

Dans le cas des argiles, cette surface varie entre 10 à 20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et peut atteindre 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de la montmorillonite sodique, ainsi, le gonflement est d'autant plus fort que la surface spécifique de l'argile est grande.

II. Colorants

II.1. Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc.

Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués surtout dans l'industrie textile étaient d'origine naturelle provenant essentiellement des plantes

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » [11].

II.2. Définition

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

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [12].

Tableau II.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

II.3. Types des colorants

II.3.1 Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux.

Aujourd'hui, les colorants naturels sont très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

II.3.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont dominants vu que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés [12].

II-2. Classification des colorants

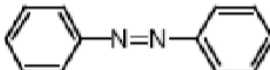
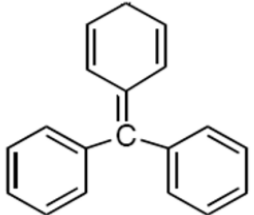
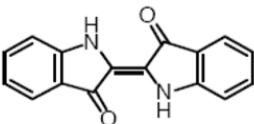
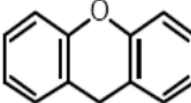
D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent sur :

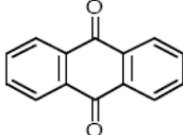
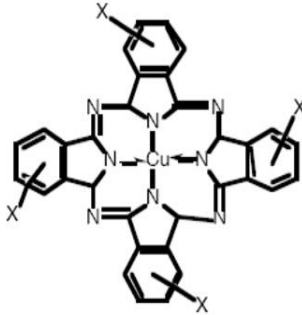
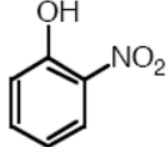
- La constitution chimique.
- Les méthodes d'application aux différents substrats (fibres textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II-2.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration [13].

Tableau : Classification chimique des colorants [12, 14]

Colorants	Structure chimique	Domaine d'utilisation
Azoïques		Largement utilisé
Triphénylméthanés		- Industries papetières et textiles - Marqueur biologique (médical) - Agent antifongique
Indigoïdes		- Colorant (textile) - Additif (produit pharmaceutique) - Confiserie
Xanthènes		- Colorant alimentaire - Cosmétique - Textile - Impression

Anthraquinoniques		Coloration des fibres polyester
Phtalocyanines		
Nitrés et nitrosés		Largement utilisé

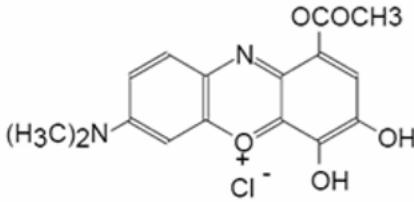
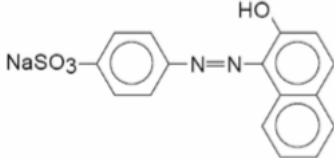
II.4.2. Classification tinctoriale (selon le domaine d'application)

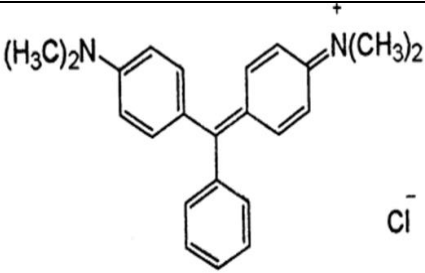
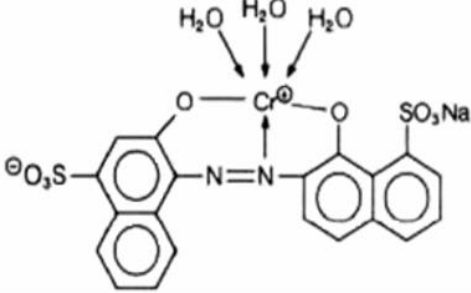
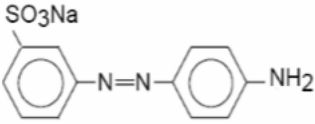
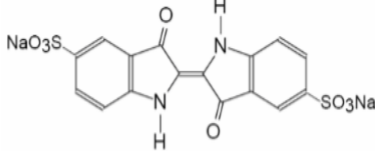
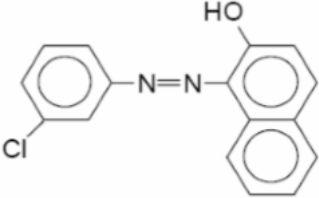
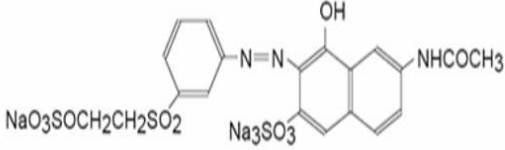
Les auxochromes sont des groupements ionisables, ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale [13].

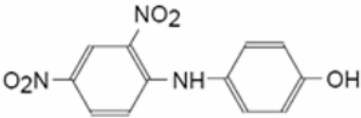
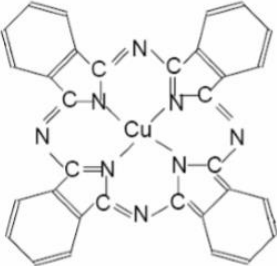
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

Tableau II.3 : classification tinctoriale des colorants [14,15]

Colorants	Structure chimique	Domaine d'utilisation
A mordant		- laine - soie
Acides ou anioniques		- polyamide, - laine, soie, fibres acryliques

Basiques ou cationiques		Fibres : acryliques, polyamide
Métallifères		- fibres polyamides
Directs		- viscose, lin, - soie, fibres polyamides - coton
Au soufre	$2 R-S-SO_3^-$ Colorant solubilisé (thiosulfonate)	-coton et viscose, -polyamides et polyesters -rarement la soie
De cuve et leurs leuco-dérivés		Teinture / impression du coton et fibres polyamide -polyester avec des fibres cellulosiques
Azoïques insolubles		
Réactifs		

Dispersés		Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique
Pigments		Procédés d'impression

II.5. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

La toxicité des colorants est due à la présence de groupements de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [16].

II.6. L'utilisation des colorants

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

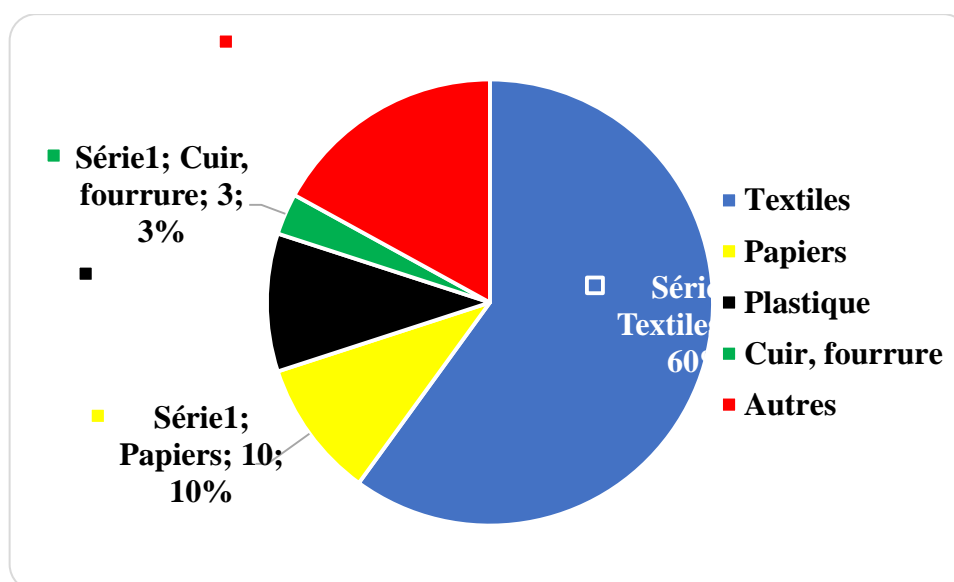


Figure II.1 : Différents domaines d'utilisations des colorants [16].

Parler des colorants est vaste, aussi dans notre présente étude, nous avons ciblé un colorant d'usage courant s'agissant du bleu de méthylène.

II.1.3. Bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, avec une masse moléculaire correspondant à $373,91 \text{ g. mol}^{-1}$.

A l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}ClN_3S^+$, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement. La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions $17,0 \text{ \AA} \times 7,6 \text{ \AA} \times 3,25 \text{ \AA}$.

On admet que, la surface projetée de la molécule c'est-à-dire lorsque la molécule de bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face est 130 \AA^2 .

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [13].

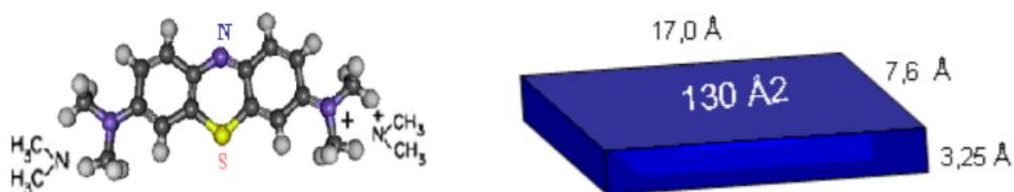
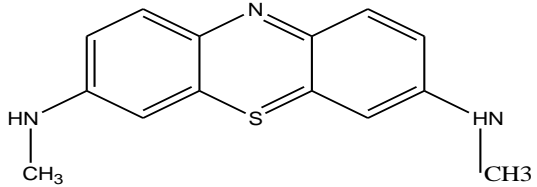


Figure II.2 : Molécule de bleu de méthylène ; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire [13].

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques du BM

Tableau II.4 : propriétés physico-chimiques et structurales de BM

Nom chimique	
Chlorure de tetramethylthionine (Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phenazathionium)	
Formule brute $C_{16}H_{18}N_3ClS$	Formule développée 
Masse molaire $319.85 \text{ mg. L}^{-1}$	Solubilité dans l'eau à 20°C 40 g. L^{-1}
Point de fusion	pKa

180 °C	3.8
Pureté (%)	pH
≥85	5.9

II.8. Utilisations

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la Médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Il est utilisé comme :

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Accélérateur de la réduction des méthémoglobines.
- Antiseptique et antirhumatismal.
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses.

II.9. Toxicité

Le bleu de méthylène peut provoquer :

- Brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux,
- Difficultés respiratoires suite à son inhalation,
- Sensation de brûlure provoquant des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes suite à son ingestion par la bouche [17].

III. Phénomène d'adsorption

III.1. Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimique de l'adsorbât [14].

Une molécule attirée par d'autres molécules de deux phases différentes trouvera une position favorable à la surface de celle qui l'attire le plus qui sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi attirées constituent l'adsorbât.

III.2. Types d'adsorption

La fixation des molécules sur les surfaces se fait selon divers processus qui peuvent être physique (physisorption) et/ou chimique (chimisorption) [15].

III.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals.

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de $10 \text{ Kcal. mol}^{-1}$. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [16].

III.2.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées ($2 \text{ à } 100 \text{ Kcal. mol}^{-1}$) et par une fixation irréversible de l'adsorbât sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [17].

Le tableau suivant récapitule les différences entre la physisorption et la chimisorption :

Tableau III.1 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des liaisons	Forte (grande affinité)	Faible (force de Van Der Waals)
Quantité absorbée	Monocouche	Multi couche
Caractère de la surface	Homogène	Plus au moins homogène.
Caractéristique de phénomène	Spécifique.	Non spécifique.
Chaleur d'adsorption	50 KJ. mol ⁻¹	100 à 1000 KJ. mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Limitée	Très marquée
Influence de la Température	Favorable suite à l'activation de la surface.	Diminue avec l'augmentation de la T.

III.3. Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de facteurs influencent sur le processus d'adsorption, on distingue :

a. Nature de l'adsorbât :

- Polarité,
- Solubilité,
- Nature des groupements fonctionnels,
- Masse moléculaire,
- Taille des molécules.

b. Nature de l'adsorbant

- Distribution de la taille des pores,
- Surface spécifique,
- Nature des groupements fonctionnels,

c. Conditions opératoires

- Concentration initiale,
- Temps de contact,
- Vitesse d'agitation,
- pH du milieu,
- Température de la solution.

III.4. Description du mécanisme d'adsorption

Avant son adsorption, le soluté passera par quatre étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (figure III.1) [18].

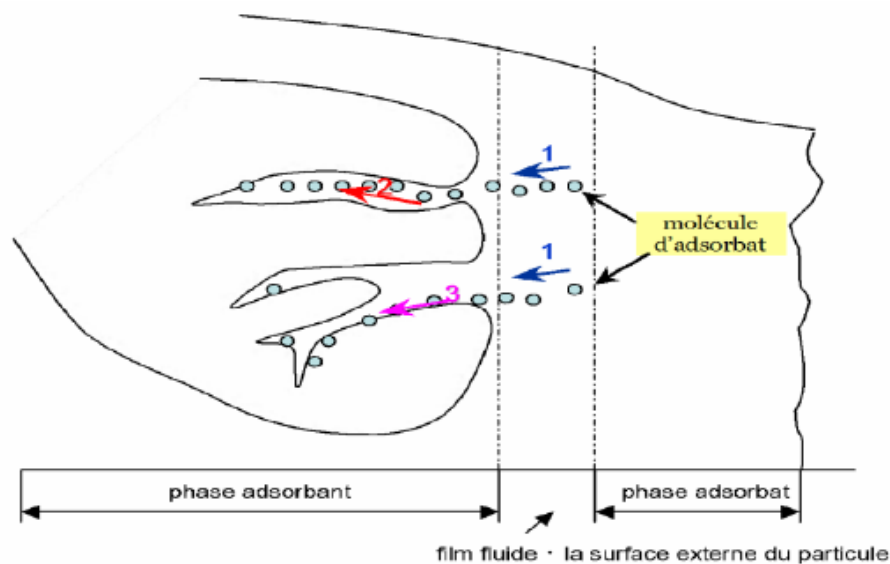


Figure III.1 : Mécanisme de transport de l'adsorbât au sein d'un grain [18].

III.5. Applications de l'adsorption

Elle est appliquée dans plusieurs domaines [15] :

- ❖ Fractionnement des mélanges et raffinage des hydrocarbures,
- ❖ Élimination des odeurs ou d'impuretés sur des gaz,
- ❖ Déshumidification de l'air ou d'autre gaz,
- ❖ Traitement des eaux usées industrielles (textiles, agroalimentaires...),
- ❖ Décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.

III.6. Cinétique d'adsorption

Il est important de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [18].

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

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (1)$$

Sachant que :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât en (mg. L⁻¹),

C_e : Concentration résiduelle d l'adsorbât (mg. L⁻¹),

V : Volume de la solution (L),

m : Masse de l'adsorbant (g)

Plusieurs modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

III.6.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergen)

Selon ce modèle, la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t)^\alpha \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

α : Ordre de la réaction,

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

q_t : Quantité d'adsorbât adsorbée par gramme d'adsorbant au cours du temps (mg. g⁻¹),

K_1 : Constante de la vitesse d'adsorption du premier ordre (min⁻¹).

La forme linéarisée de cette équation est donnée comme suit :

$$\ln (q_e - q_t) = -K_1 t + \ln q_e \dots \dots \dots (3)$$

III.6.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (Lagergen)

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (4)$$

Après intégration, la forme linéarisée de cette équation est donnée ci-dessous :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 \cdot K_2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (5)$$

K_2 : Constante de la vitesse de réaction d'ordre 2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la cinétique de l'adsorption de la molécule bleu de méthylène sur différentes argiles (verte, marron et rouge) et d'effectuer des analyses par spectroscopie UV-visible.

Dans ce chapitre, nous avons décrit le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies lors des procédés expérimentaux

IV.1. Produits

- Bleu de méthylène (DC Panreac),
- Argiles (verte, marron et rouge),
- Eau distillée préparée au laboratoire.

IV.2. Matériels

- Verrerie courante de laboratoire,
- Tamis de 80 μ m,
- Etuve (Mettler),
- Agitateurs magnétiques (OVAN),
- Barreaux magnétiques,
- Balance (OHAUS),
- pH mètre (HANNA instruments),
- UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA).

La méthode d'analyse utilisée est la Spectroscopie UV- visible. Nous réalisons ainsi une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale du bleu de méthylène.

IV.3. Préparation des échantillons argileux

Les échantillons argileux utilisés ont été prélevés au niveau de la région d'El Assafia (argile rouge et verte) et Oued Mzi (argile marron).

Les échantillons prélevés ont subi les opérations suivantes :

- Concassage des roches de l'échantillon en morceaux par un mortier,
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 105^{\circ}\text{C}$),
- Broyage des morceaux de l'échantillon argileux dans un broyeur,
- Tamisage de la poudre de l'échantillon (Tamis de 80 μ m).

IV.4. Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes argiles en poudre a été réalisée en réacteur discontinu dans des flacons fermés avec du para film. Ces derniers

contenant une quantité d'argile et 100 mL d'une solution du colorant à une concentration de 10 mg. L^{-1} , sont placés sous agitation à 250 tours par minute.

IV.5. Protocole de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps d'équilibre qui correspond à une adsorption maximale, des solutions filles de concentration initiales égale à 10 mg. L^{-1} ont été préparées à partir de la solution mère. Les solutions préparées ont été transvasées dans des flacons fermés avec du parafilm et contenant 0,01 g d'argile. Ces derniers sont soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante de 250 tr. min^{-1} .

Après une durée d'agitation variable, les solutions sont filtrées à l'aide du papier filtre, les filtrats sont récupérés et analysés par UV-visible. Un flacon témoin sans adsorbant, servant de référence (blanc), a été traité dans les mêmes conditions pour chaque cas.

La figure ci-dessous représente un schéma récapitulatif des différentes étapes de la cinétique d'adsorption du BM sur l'argile :

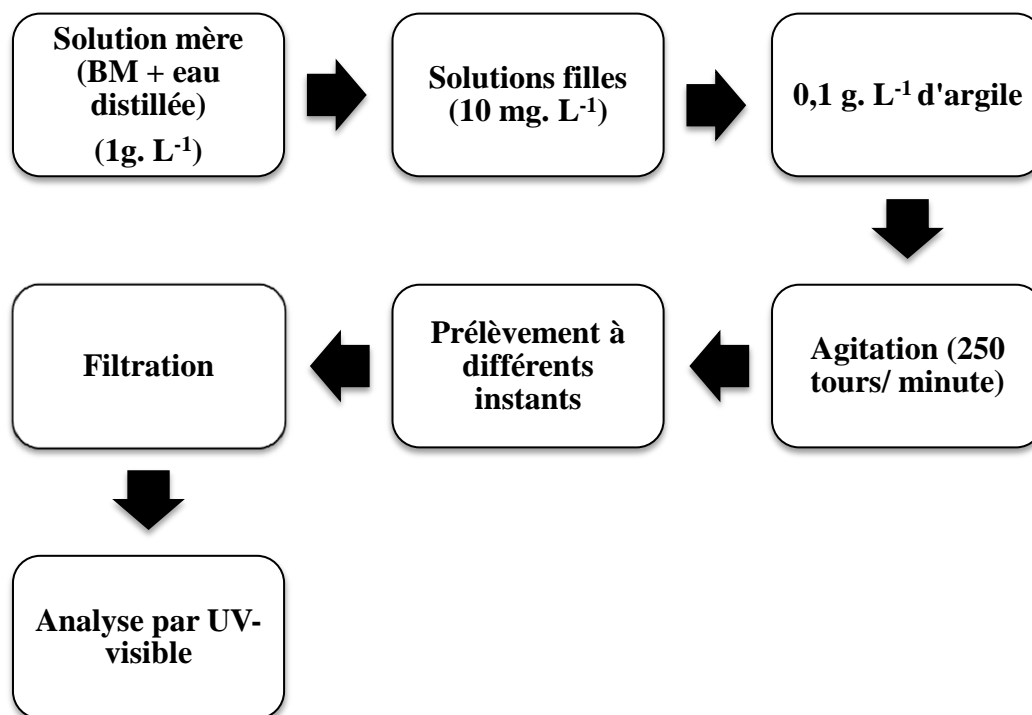


Figure IV.1 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.

IV.6. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente, elle permet d'identifier 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.

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.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

A : Absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore),

l : Epaisseur de la cellule optique,

C : Concentration de soluté.

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil (SP-3000 nano OPTIMA), possédant une gamme spectrale de 190 nm à 900 nm. Une cellule en QUARTZ de 10 mm a été employée.

La détection s'opère dans le domaine de l'UV, la quantification et la qualification de la molécule ont été réalisées à la longueur d'onde correspondante au maximum d'absorption dans ce domaine à 664 nm.

Le spectre UV relatif à la molécule du bleu de méthylène est représenté sur la figure suivante :

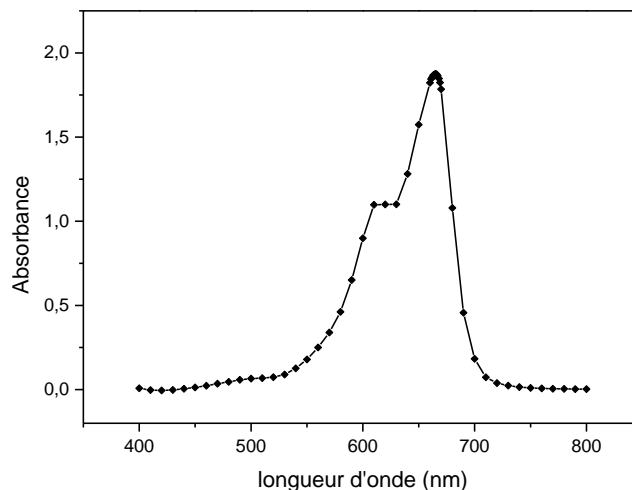


Figure IV.2 : Spectre UV relatif au pic du BM

IV.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage

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 0.5 mg. L^{-1} à 5 mg. L^{-1} .

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale en Bleu de Méthylène, $ABS = f(C_0)$, les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

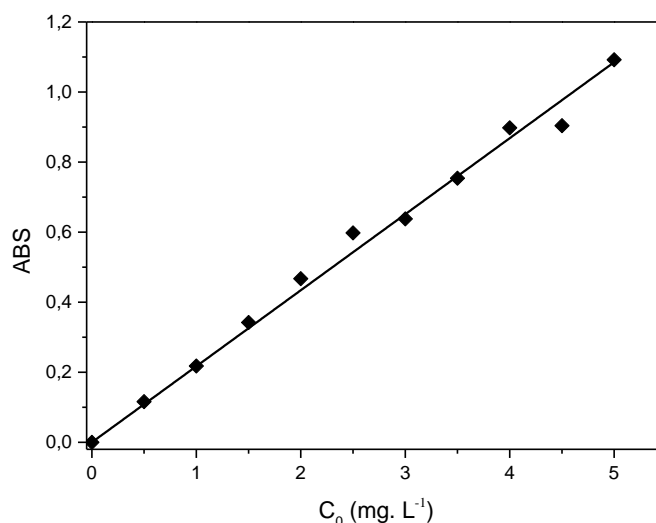


Figure IV.3 : Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=665 \text{ nm}$).

D'après la figure IV.5, la courbe d'étalonnage de cette molécule présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,99736$; donc on peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

Tableau IV.1 : Caractéristiques de la régression linéaire de BM.

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R2
Bleu de méthylène	$Y = 0,217x$	0,99736

IV.8. Caractérisation des argiles utilisées

a. Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier rapport de l'acidité lorsque le solide est en contact avec la solution.

Une solution à 10% d'argile m/v est préparée avec de l'eau distillée, le mélange est laissé reposer 4h à 25° C, pour permettre aux ions de passer en solution. la solution d'argile obtenue est homogénéisée par un agitateur magnétique. La lecture est faite directement sur un pH-mètre HANNA.

b. Taux d'humidité

La mesure du taux d'humidité consiste à déterminer la masse d'eau éliminée par le séchage de l'argile humide jusqu'à l'obtention d'une masse constante à une température de 105 ± 5 °C pendant 24 heures,

La masse du matériau après l'étuvage est considérée comme la masse des particules solides (m_s).

La détermination du taux d'humidité a été calculée à partir du rapport de la masse de l'eau (m_{eau}) sur la masse des particules solides (m_s).

$$H (\%) = \frac{m_{eau}}{m_s} * 100 = \left(\frac{m_t - m_s}{m_s} \right) * 100$$

c. Indice de gonflement

Par la mise en suspension, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau, ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. Nous remplissons une éprouvette graduée de 100 ml avec 50 ml d'eau distillée et nous ajoutons 0,5 g d'argile. Après 45 min, nous ajoutons encore 0,5 g d'argile. Après 2H, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = \frac{\text{Volume de gonflement} * 50}{50 - \text{humidité}}$$

d. Porosité

La détermination de la porosité permet d'évaluer le pourcentage du vide dans le matériau. Elle est due alors à la présence dans la structure du solide des pores, de canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides.

Nous procédons par mettre dans une éprouvette de 10 ml un volume d'un solide de masse M_1 , nous ajoutons du méthanol M_2 jusqu'à atteindre le volume de 2 ml dans l'éprouvette.

$$P = \left(\left[\frac{M_2 - M_1}{\rho_{\text{méthanol}}} \right] - V_2 \right) / V_1$$

e. Perte au feu

La perte en poids exprimée en (%) est la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1100°C, rapportée au poids initial. Il permet de connaître la quantité des produits susceptibles de se décomposer ou de se volatiliser au cours de la cuisson. La perte au feu a été mesurée par la mise d'une quantité d'argile dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit son poids P_1 . Le creuset est mis dans un four, avec augmentation progressive de la température jusqu'à 1000 °C pendant 1h. Le creuset a ensuite été retiré et mis dans un dessiccateur pour refroidir et pesé, soit son poids P_2 .

$$\text{PAF} = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) * 100$$

f. masse volumique (densité)

La mesure de la densité apparente de l'échantillon étudié a été réalisée par la détermination du volume d'une masse m de l'échantillon à l'aide d'un pycnomètre

$$\text{Densité} = \frac{\text{Masse du volume de l'échantillon}}{\text{masse du même Volume d'eau}}$$

Tableau IV.2 : Différentes caractéristiques obtenues pour les trois argiles utilisées :

	Argiles		
	Verte	Rouge	Marron
pH	7.17	7.4	7.26
(%H)	9.45	5.28	1.64
IG (%)	62.88	57.02	52.73
Porosité	0.34	0.37	0.39
PAF	29.41	16.31	18.98
d	2.75	2.22	2.63

Le tableau réunit les valeurs des différents paramètres relatifs à nos échantillons d'argiles.

Nous remarquons que la valeur du pH, révèle une légère basicité des échantillons qui serait due aux sels solubles et à caractère basique comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, et qui rentrent généralement dans la composition des argiles.

Nous constatons que la valeur du taux d'humidité est faible, cela explique le caractère non hygroscopique et confirme la faible valeur de la porosité, démontrant que les échantillons sont considérés comme très peu poreux. La perte au feu correspond à la perte de masse d'une poudre portée au four à 1000°C, dans notre cas nous trouvons une valeur élevée variant 16 % à 29%, cette dernière peut être en relation avec la présence de minéraux carbonatés et silicatés. La baisse de masse à 1000°C de minéraux argileux est due à la perte de l'eau adsorbée [23].

IV.9. 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, cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbât et le temps de contact.

Cette étude est souhaitable car elle fournit des informations sur le mécanisme de l'adsorption.

Pour avoir les cinétiques d'adsorption, nous avons tracé la quantité adsorbée (q) en fonction du temps d'agitation (t) :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Tel que :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât en (mg. L^{-1}),

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbât en (mg. L^{-1}).

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en bleu de méthylène = 10mg. L^{-1} ,
- Vitesse d'agitation = 250 tr. min^{-1} ,
- Volume de l'adsorbat = 100 ml,
- Température variant de $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,
- Masse d'argile = 0.01g.

Les doses optimales d'adsorbant correspondent alors au rendement d'élimination le plus élevé, ce dernier définit comme suit :

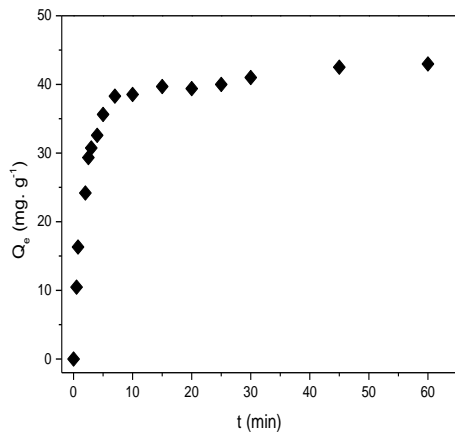
$$R (\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100$$

Où :

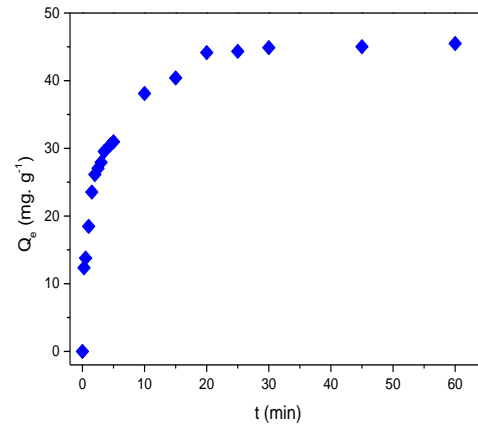
C_0 : Concentration initiale de la solution de l'ibuprofène (mg. L^{-1}),

C_e : Concentration résiduelle de l'ibuprofène (mg. L^{-1}).

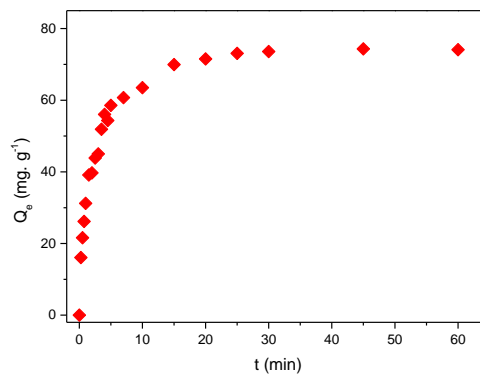
La figure ci-dessous représente la cinétique d'adsorption et le pourcentage d'élimination de BM sur les différents types d'argile



a) Verte



b) Marron



c) Rouge

Figure IV.4 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur argiles à ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 250 tr. min^{-1}).

La figure IV.6, montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption de BM pour les premières minutes de contact environ 31 mg. g^{-1} au bout de 3 minutes pour l'argile verte, cette quantité augmente jusqu'à atteindre une valeur de 40 mg. g^{-1} après 7 minutes d'agitation et reste constante indiquant un état d'équilibre avec un taux d'élimination de l'ordre de 40%.

Par contre, pour l'argile marron, un état d'équilibre est remarqué après 20 minutes d'agitation avec une quantité adsorbée égale à 44 mg. g^{-1} représentant un rendement d'élimination égal à 44% et formation d'un palier.

Le même temps d'équilibre est remarqué pour l'argile rouge, c'est-à-dire 20 minutes mais avec une quantité adsorbée en BM de méthylène plus élevé de l'ordre de 70 mg. g^{-1} avec un rendement d'élimination qui dépasse 70%.

Donc, nous pouvons conclure que le temps maximal nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas de l'adsorption de BM sur les différentes argiles étudiées est égal à 30 minutes.

On constate que le taux d'adsorption était très rapide à la période initiale du temps de contact, ensuite, il a diminué graduellement avec le temps jusqu'à ce que l'adsorption soit atteinte au point d'équilibre.

Cette tendance de la cinétique d'adsorption est due à l'adsorption du colorant sur la surface extérieure de l'adsorbant à la période initiale du temps de contact.

Lorsque l'adsorption sur la surface extérieure a atteint le point de saturation, le colorant s'est diffusé dans les pores de l'adsorbant et a été adsorbé par la surface intérieure de l'adsorbant (1).

En général, l'adsorption de BM a montré que Q_e augmentait brusquement de 15 secondes à 20 minutes et s'équilibrait au-delà de ça.

L'augmentation rapide initiale de Q_e est attribuée à l'abondance des sites actifs sur les argiles et, au fil du temps, ces sites sont saturés avec le colorant, et par conséquent, l'adsorption ralentit et finalement se stabilise (2).

IV.9.1. Influence de la masse des argiles sur la cinétique d'adsorption

Dans le but d'étudier l'effet de la masse de l'adsorbant (argiles) sur le processus d'adsorption de BM, nous avons choisi trois masses différentes (0,015 g, 0,020 g et 0,025 g)

Nous avons suivi l'influence de la masse d'adsorbant sur le phénomène d'adsorption du BM dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ Concentration initiale $C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$,
- ✓ Volume de l'adsorbat = 100 ml,
- ✓ Vitesse d'agitation 250 tr. min^{-1} ,
- ✓ Température ambiante ($22 \pm 2^\circ \text{ C}$).

Ainsi, nous avons déterminé le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour chaque masse étudiée, la quantité maximale adsorbée à l'équilibre et le pourcentage d'élimination.

a. Pour une masse 0.015 g

Les résultats obtenus de la cinétique d'adsorption sur les argiles (verte, rouge et marron) du BM pour une masse de 0,015 g sont représentés sur la figure suivante :

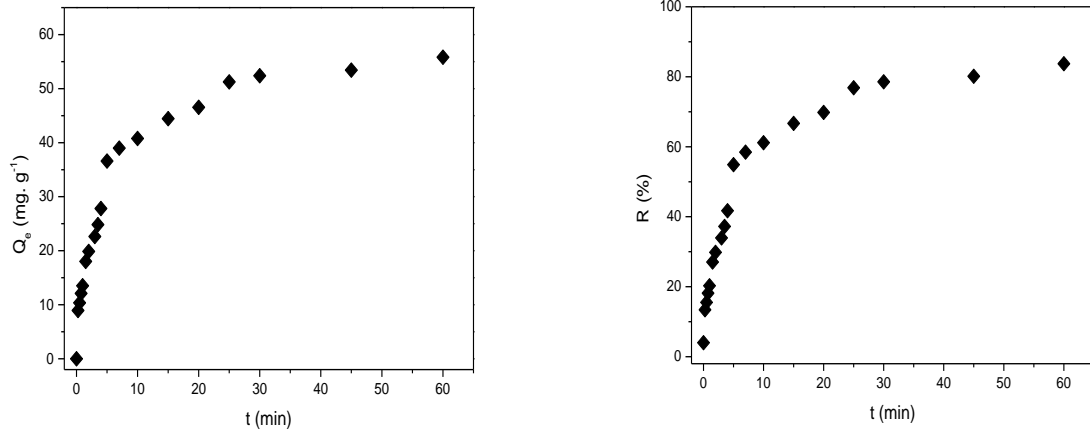


Figure IV.5 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile verte ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

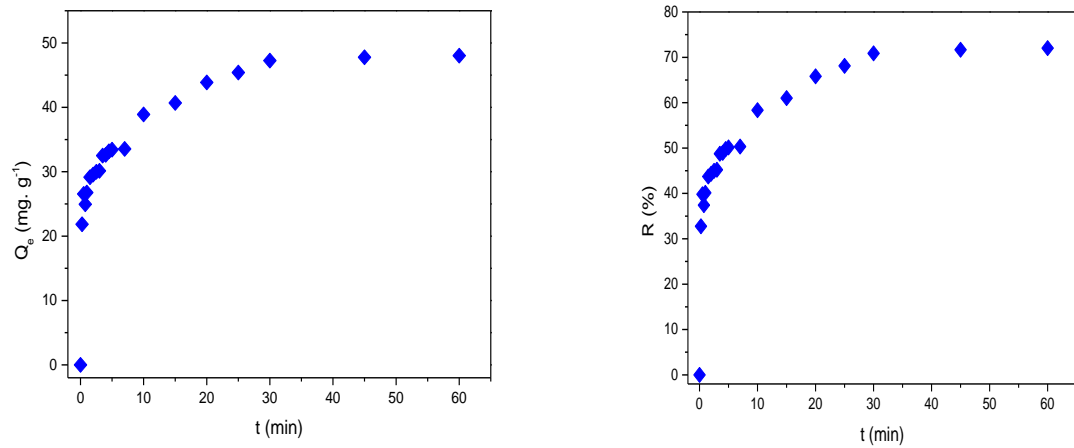


Figure IV.6 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile marron ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

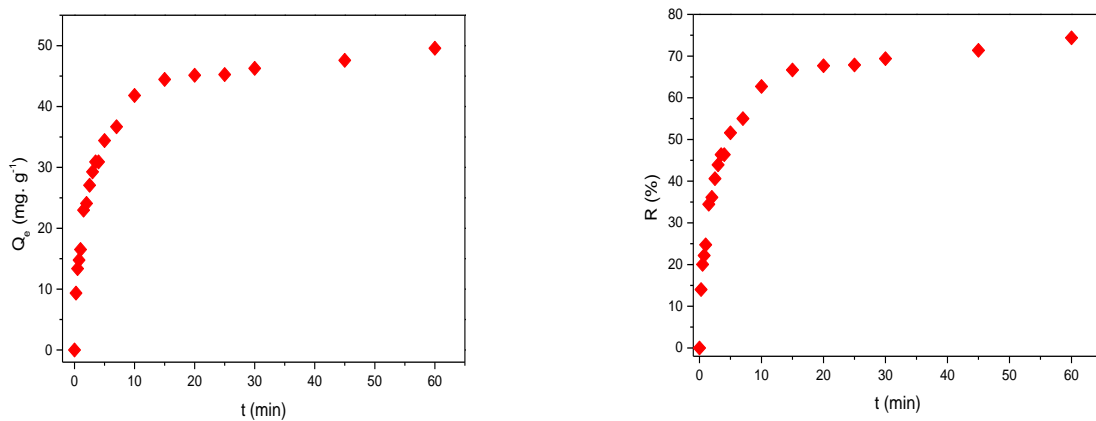


Figure IV.7 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile rouge ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

La figure IV.6 montre que pour une masse de 0,015 g d'argile, il y a une forte augmentation de l'adsorption de BM de l'ordre de 30 mg. g⁻¹ pour les trois argiles au bout de 5 minutes correspondant à des rendements d'élimination égal à 50 %, cette quantité augmente jusqu'à atteindre une valeur de 50 mg. g⁻¹ après 25 minutes de contact et reste constante indiquant un état d'équilibre avec un taux d'élimination qui peut atteindre 80%.

b. Pour une masse 0.020 g

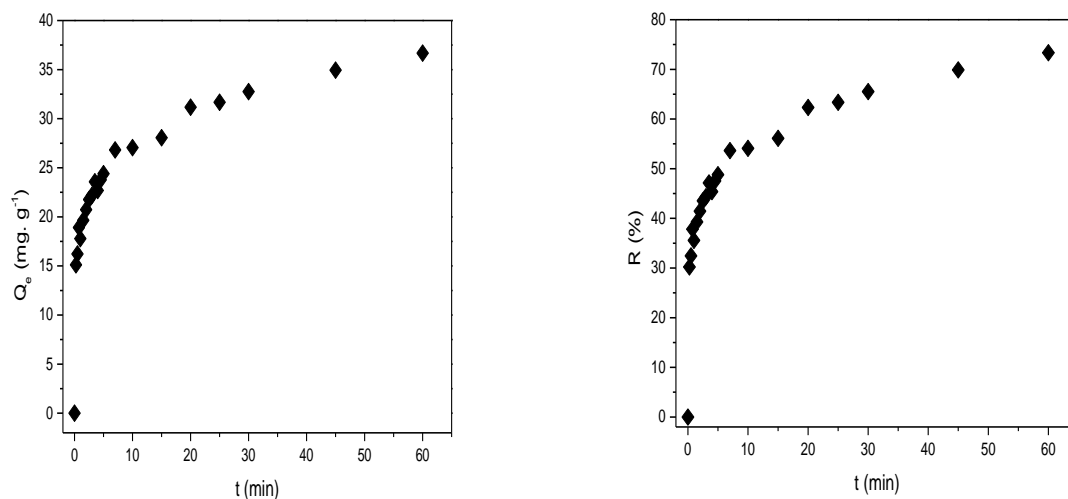


Figure IV.8 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile verte ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 250 tr. min^{-1}).

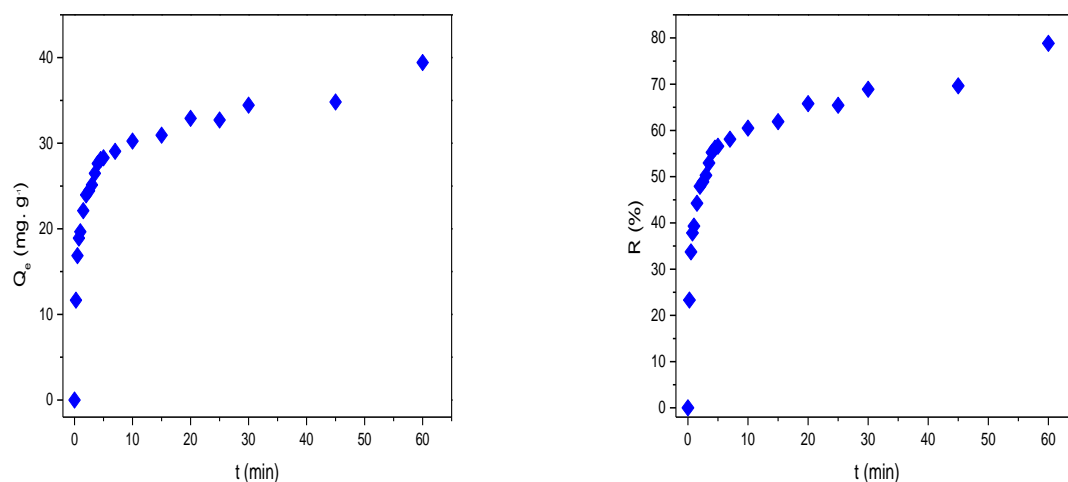


Figure IV.9 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile marron ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, 250 tr. min^{-1}).

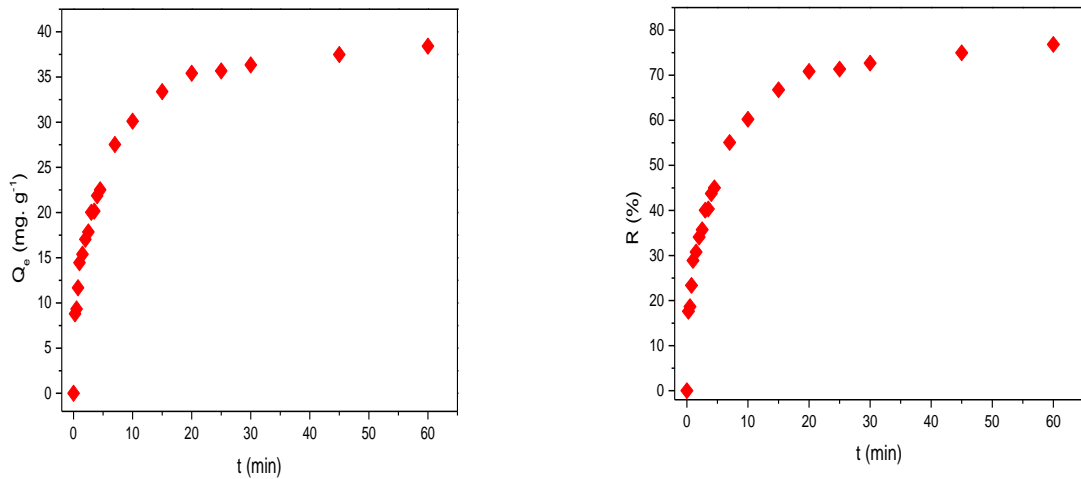


Figure IV.10 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile rouge ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

Pour une masse de 0,02 g d'argile, la quantité de BM adsorbée pour les 10 premières minutes est environ $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ avec un rendement d'élimination supérieur à 55 %, après avoir atteint le temps d'équilibre, le rendement d'élimination est compris entre 73% et 79% indiquant une quantité adsorbée supérieur à $37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

c. Pour une masse 0.025 g

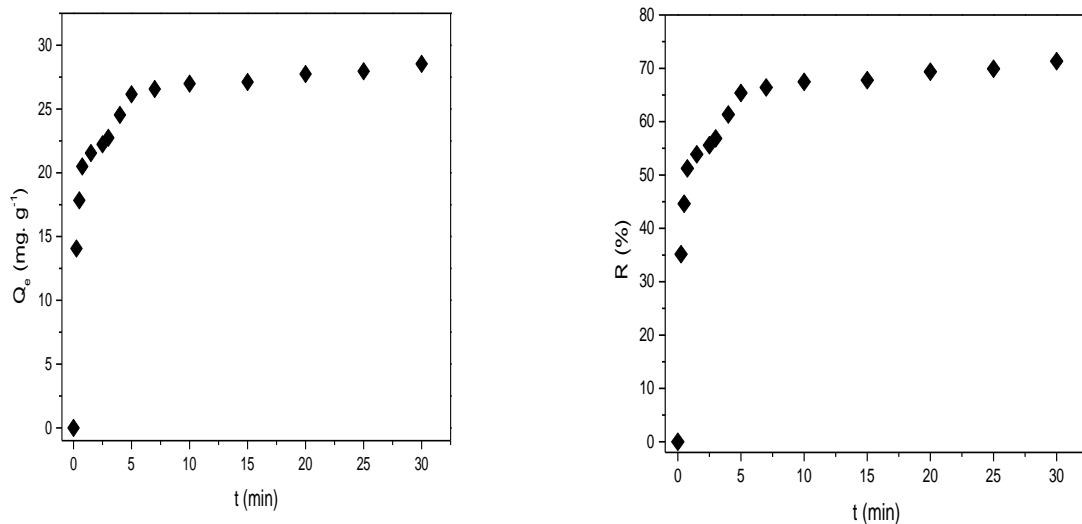


Figure IV.11 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile verte ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

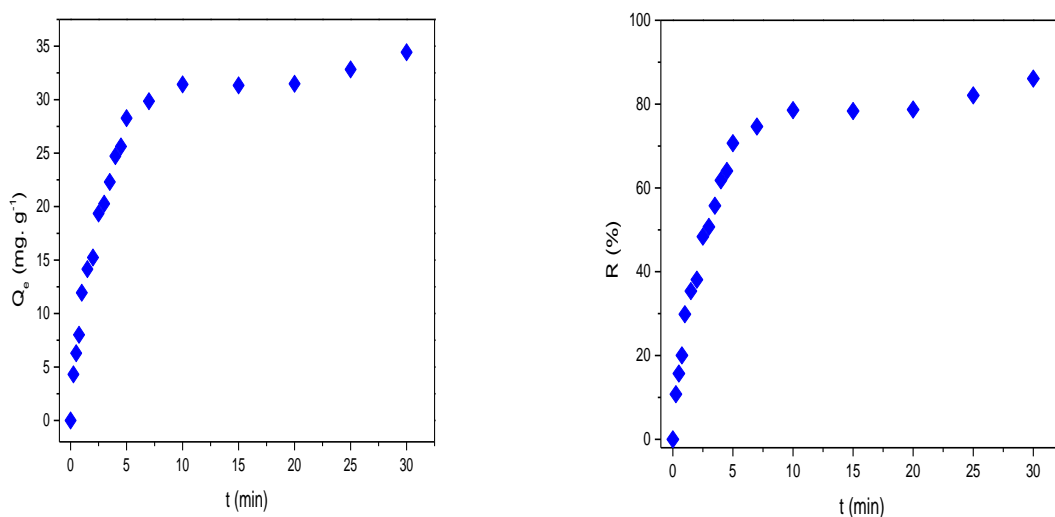


Figure IV.12 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile marron ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

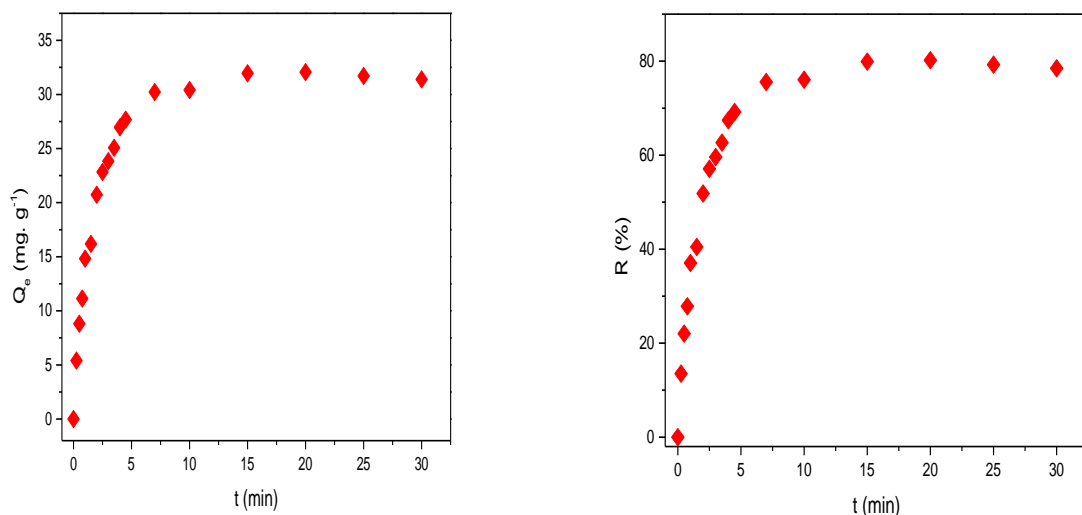


Figure IV.13 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption et rendement d'élimination de BM sur l'argile rouge ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

La cinétique d'adsorption de BM sur les argiles à une masse de $0,025 \text{ g}$, montre que la quantité adsorbée augmente d'environ $15 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($R = 35\%$) au début de l'expérience à presque $35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($R > 75\%$) au temps d'équilibre.

Afin de mieux comprendre l'influence de la masse d'adsorbant sur le phénomène d'adsorption, nous avons tracé $Q_e = f(t)$ à différentes masses pour chaque argile. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

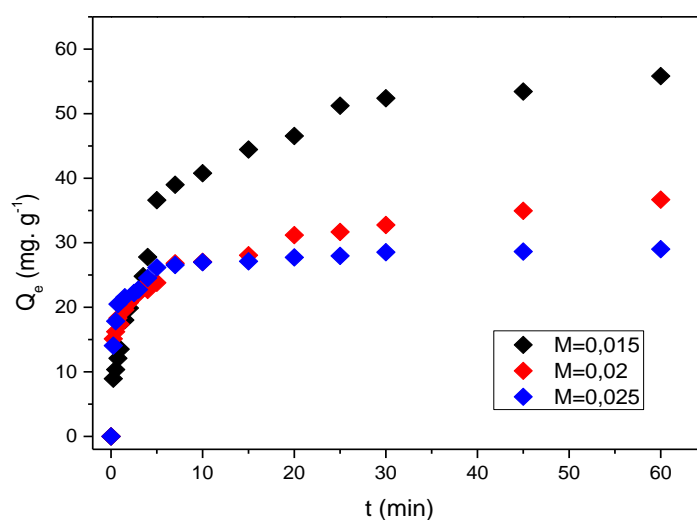


Figure IV.14 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile verte à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

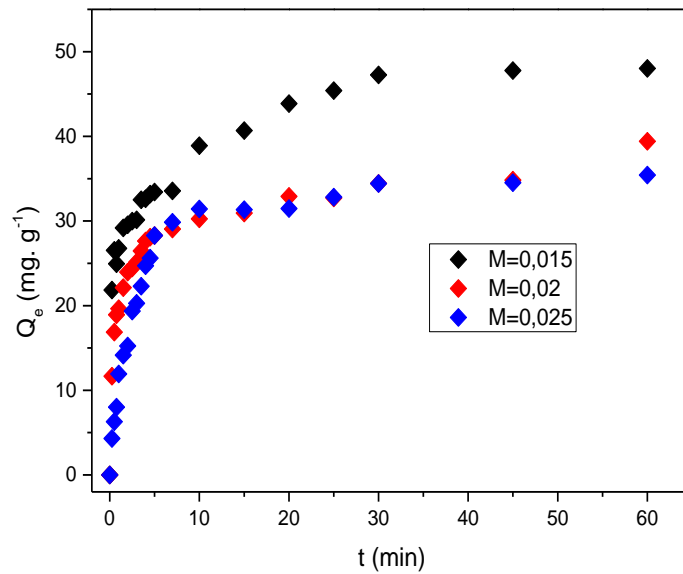


Figure IV.15 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile marron à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

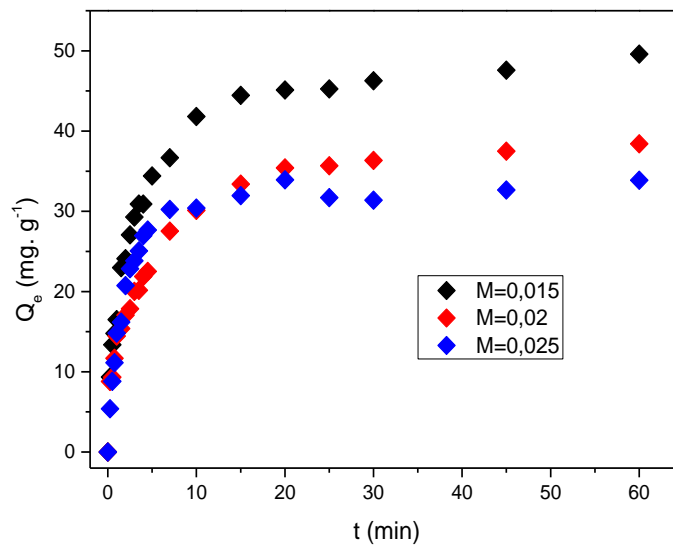


Figure IV.16 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur l'argile rouge à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$)

D'après les résultats représentés sur les figures, on peut constater que la courbe de cinétique peut se diviser en deux étapes distinctes :

La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et est liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne).

L'adsorption rapide pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus importants que celui des sites restant après un certain temps.

La fixation rapide de BM sur les différentes argiles étudiées s'explique par la grande affinité de ces dernières à l'adsorption de ce colorant, ainsi qu'au nombre de site d'adsorption disponible sur le CAP.

La quantité adsorbée de ce colorant sur les argiles augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier.

D'après les figures **IV.14**, **IV.15** et **IV.16**, on remarque que plus la masse en argile augmente, plus la capacité d'adsorption ne diminue [26].

On remarque aussi, qu'il y a une forte diminution de la quantité adsorbée lorsque nous augmentons la masse de 0,015 g à 0,02 g, par contre, la variation de la quantité adsorbée en BM est négligeable entre 0,02 g et 0,025 g ; ceci est peut-être due à la différence de composition chimique des différentes argiles.

IV.9.2. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et donner des informations essentielles pour l'utilisation de l'argile dans le domaine d'adsorption.

Nous avons adopté deux modèles de cinétique : pseudo premier ordre (PPO) et pseudo second ordre (PSO).

a. Pseudo premier ordre

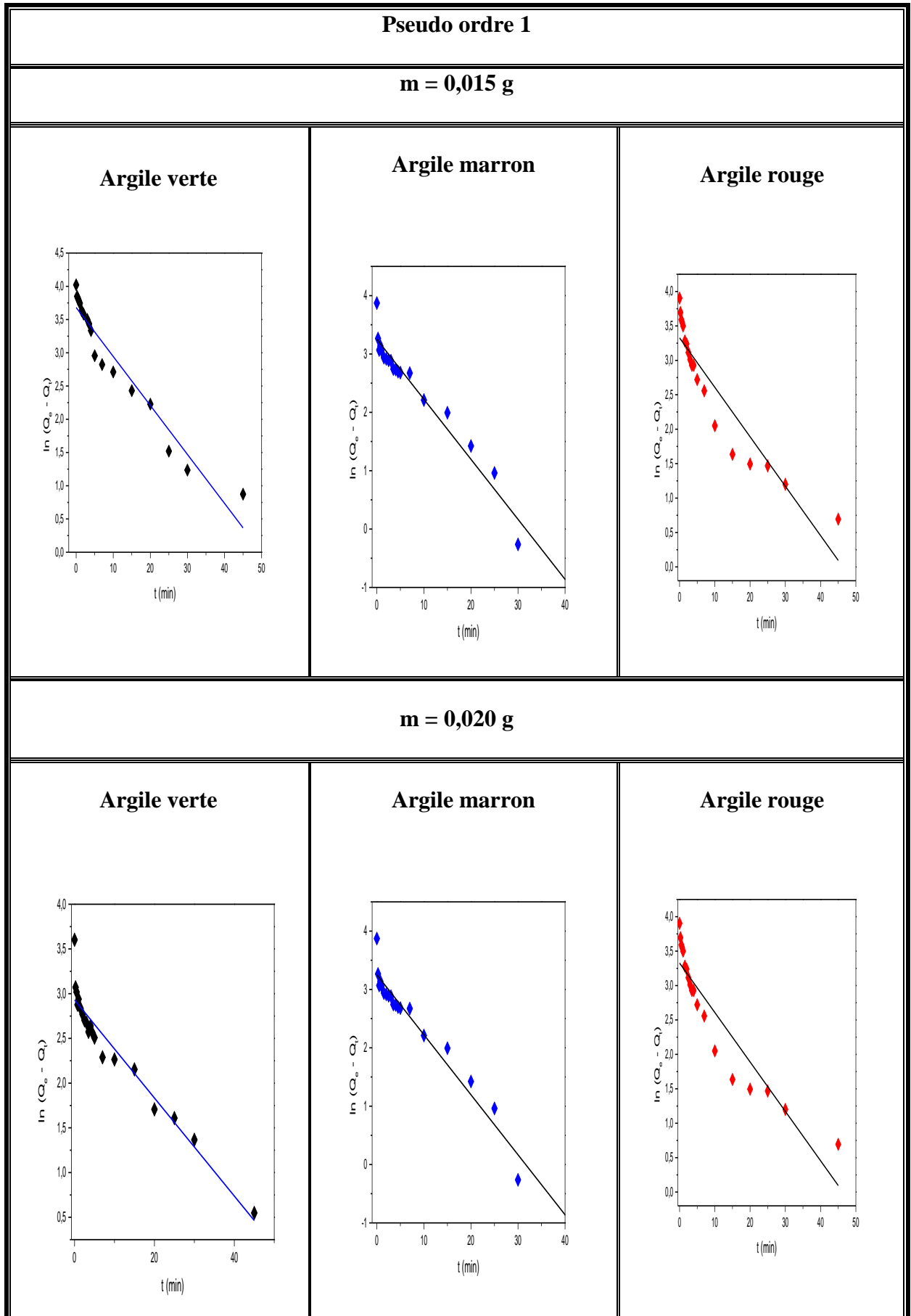
On trace $\ln (Q_e - Q_t) = f (t)$, on obtient une droite d'une pente k_1 et Q_e comme ordonnée à l'origine.

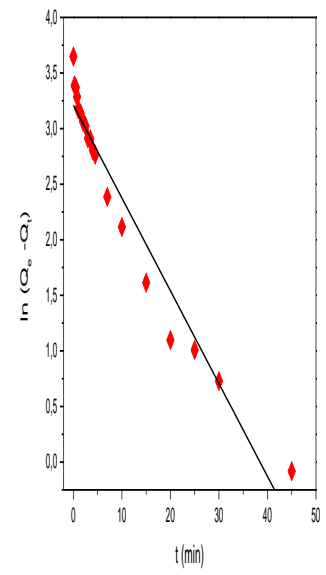
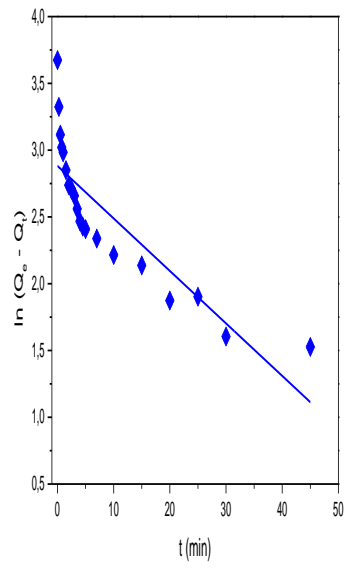
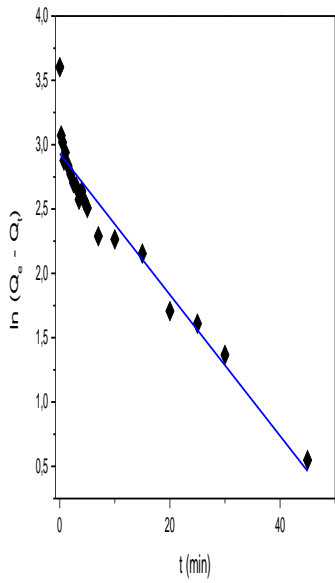
b. Pseudo Second ordre

On trace les droites données par (t / q_t) en fonction du temps, on obtient une pente égale à $\frac{1}{q_e}$ et ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{q_e^2 \cdot K_2}$.

Les droites obtenues par le pseudo 1^{er} ordre et le pseudo second ordre sont représentées ci-dessous :

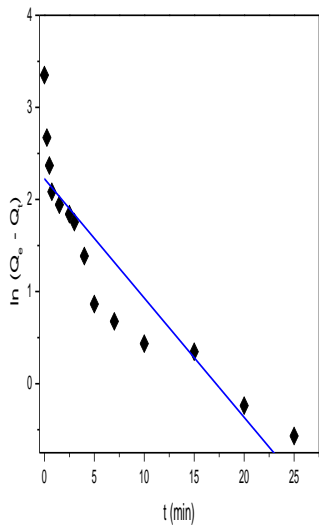
Tableau IV.3: Modèles de pseudo ordre 1 et pseudo ordre 2



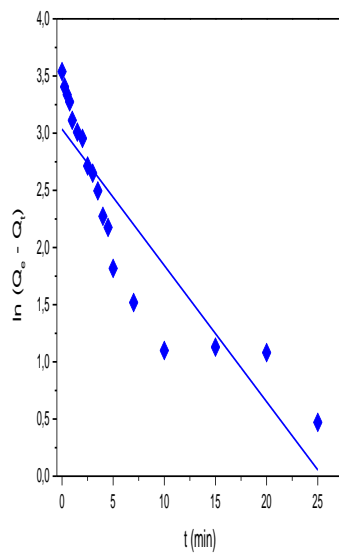


m = 0,025 g

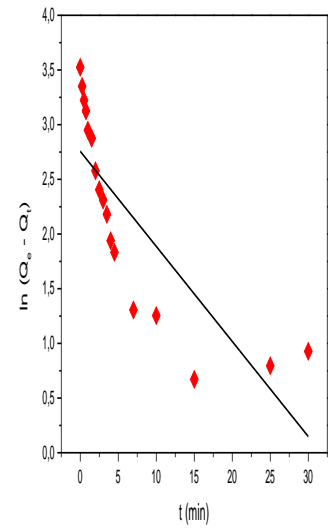
Argile verte



Argile marron



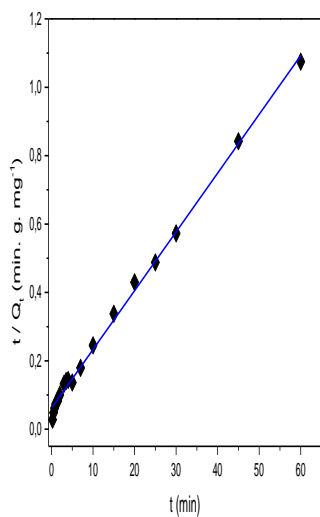
Argile rouge



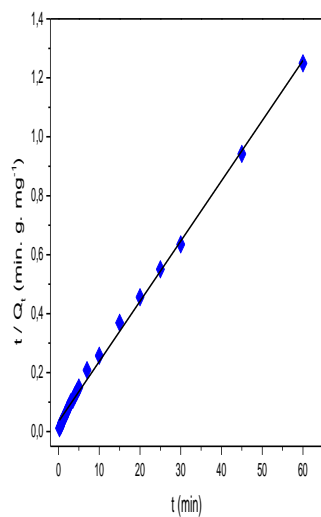
Pseudo ordre 2

m = 0,015 g

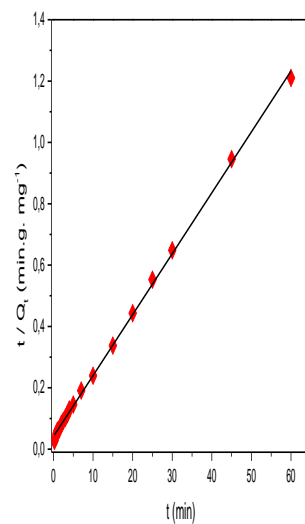
Argile verte



Argile marron

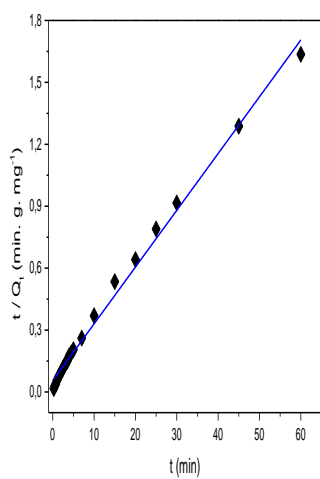


Argile rouge

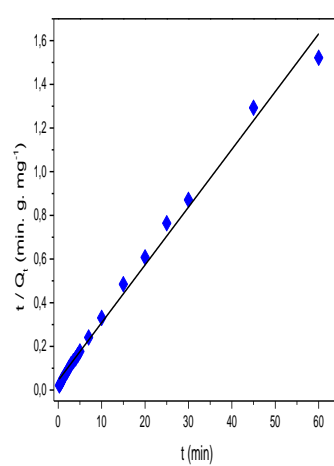


m = 0,020 g

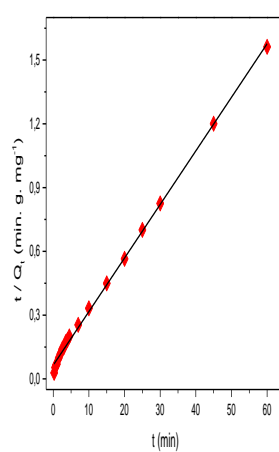
Argile verte

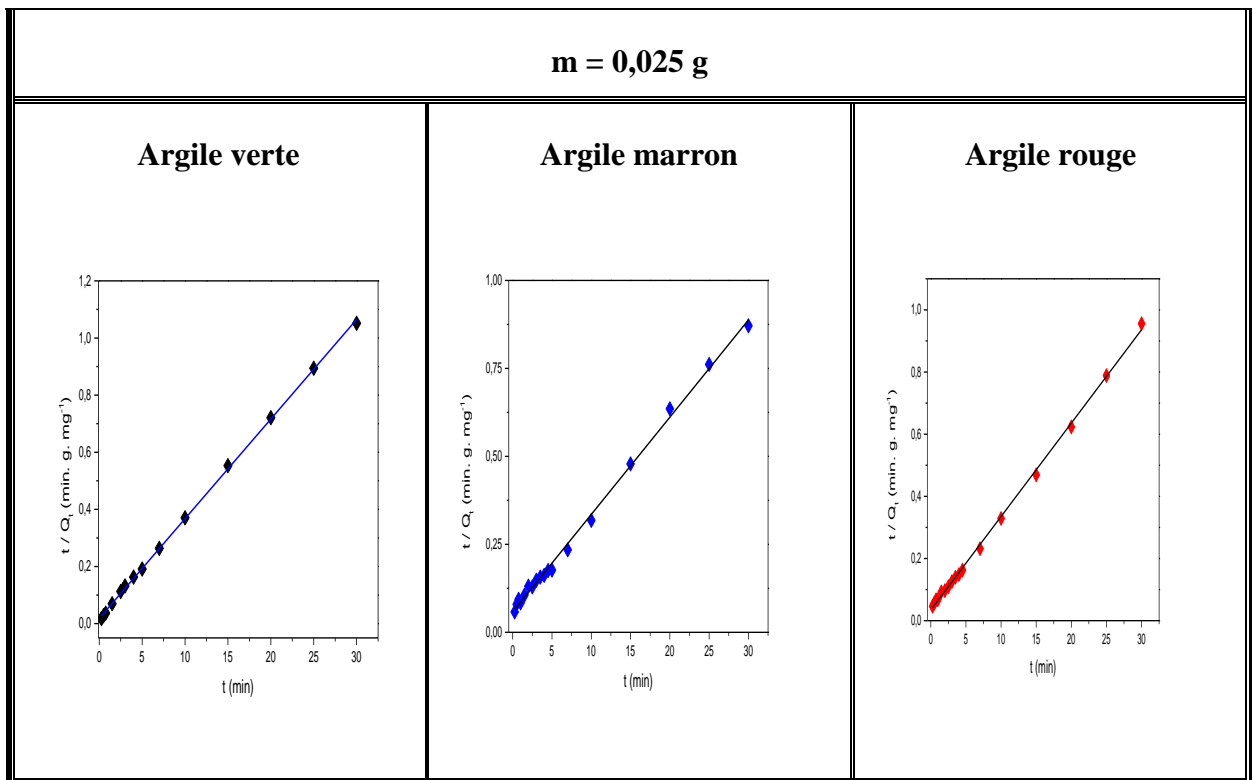


Argile marron



Argile rouge





Nous avons récapitulé les différentes constantes des deux modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.4: Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation des cinétiques d'adsorption.

Masse (g)		Paramètres cinétiques	Verte	Rouge	Marron
0,015	Pseudo ordre 1	K_1	0.073	0.071	0.102
		Q_{exp}	55.82	49.59	48.02
		Q_{calc}	39.64	25.89	27.826
		R^2	0.938	0.871	0.969
	Pseudo ordre 2	K_2	0.047	0.08	0.012
		Q_{exp}	55.82	49.59	48.02
		Q_{calc}	58.82	50	52.63
		R^2	0.996	0.999	0.997
0,020	Pseudo ordre 1	K_1	0.054	0.083	0.039
		Q_{exp}	36.86	38.41	39.42
		Q_{calc}	18.7	24.77	17.83
		R^2	0.923	0.951	0.726

	Pseudo ordre 2	K₂	0.0132	0.09	0.015
		Q_{eexp}	42.4	74.1	44.88
		Q_{ecalc}	37.04	40	38.46
		R²	0.994	0.998	0.992
0,025	Pseudo ordre 1	K₁	0.129	0.086	0.119
		Q_{eexp}	28.53	33.92	34.43
		Q_{ecalc}	9.25	15.73	20.80
		R²	0.818	0.674	0.821
	Pseudo ordre 2	K₂	0.64	0.024	0.0125
		Q_{eexp}	28.53	33.92	34.43
		Q_{ecalc}	29.41	34.48	37.03
		R²	0.999	0.997	0.997

A partir des courbes de pseudo-premier ordre obtenues, nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle ; ce dernier permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

Par contre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption)

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que les facteurs de corrélations pour le pseudo second ordre sont proches de l'unité ($R^2 > 0,99$) pour les différentes masses étudiées, contrairement, aux résultats trouvés dans le cas de pseudo premier ordre ($R^2 < 0,90$) et ceci pour toutes les masses donc on peut conclure que l'adsorption du BM sur les différents types d'argiles suit une cinétique du pseudo-second ordre [27].

On remarque aussi que les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont complètement différentes à celles mesurées expérimentalement dans le cas du pseudo-premier ordre et ceci est pour les trois masses étudiées [28 ,29].

Par contre, les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement pour le pseudo second ordre sont proches à celles mesurées expérimentalement dans tous les cas [28 ,29].

Donc on peut conclure que les cinétiques d'adsorption sont bien ajustées par le pseudo-second ordre ceci est confirmé par les résultats obtenus précédemment [29].

Conclusion

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur différentes argiles en poudre de la Région de Laghouat.

Dans notre travail, nous avons réalisé des cinétiques d'adsorption et les résultats obtenus montrent que :

- Le processus de la cinétique d'adsorption de cette molécule est rapide,
- Un état d'équilibre varie entre 5 et 30 minutes pour une masses égale à 0,01 g pour toutes les argiles (verte, rouge et marron) ; avec des taux d'adsorption allant de 40% à 70%,
- L'influence de la masse d'adsorbant est inversement proportionnelle à la quantité adsorbée, c'est-à-dire, plus la masse en adsorbant augmente, plus la quantité adsorbée en BM diminue, ce qui peut être due à la différence de la composition chimique des argiles,
- Le modèle de pseudo-premier ordre n'ajuste pas la cinétique d'adsorption de BM sur les trois argiles, car les coefficients de régression linéaire R^2 sont inférieurs à 0,90.
- Le modèle de pseudo-second ordre paraît modéliser convenablement les résultats obtenus et ceci pour toutes les masses mentionnées avec des coefficients de linéarisation $R^2 > 0,99$, ainsi, les capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches à celles mesurées expérimentalement.

En perspective et pour finaliser l'étude de l'adsorption, il faut :

- Caractériser les argiles notamment leurs surfaces spécifiques,
- Utiliser d'autres adsorbants tels que la bentonite,
- Etudier l'influence des autres paramètres, tels que : pH, force ionique, vitesse d'agitation...etc.

Liste des références

- [1] : **F. Benamraoui**, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, université Ferhat Abbas Sétif-,2014.
- [2] : **O. BAGHRICHE et al**, Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (verte de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux, Sciences et Technologie, Volume-B, Juin.2008.
- [3] : **S.Guesmia**, L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III sur la bentonite), université Mohamed khider - Biskra, 2015.
- [4] : **A. Ben Gattane, A. Ben Ali**, Traitement des eaux usées de la ville d'El-oued à l'aide des matériaux à base d'argile, université Kasdi Merbah - Ouargla, 2015.
- [5] : **O. Kir, A.F.Lechelah**, Caractérisation des eaux usées urbaines de la ville D'el oued et élimination de leur pollution) l'aide des matériaux à base d'argile, universite Kasdi Merbah Ouargla ,2013.
- [6] : **S. Bouzid**, Adsorption de polluants organique sur une argile échangée aux phosphniums, université d'Oran ,2015.
- [7] : **D.Samaké** ; Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, université Grenoble , 2008, France.
- [8] : **S.Sorieul** ; Etude des effets d'irradiations dans les montmorillonites application au stockage des déchets radioactifs, universite Pierre et Marie Curie, 2003, France.
- [9] : **N.Bougadouh** ; Etude de l'adsorption de micro polluants organiques sur la bentonite ; université 20aout 55 –Skikda ,2007.
- [10] : **A. Amirouche**, Etude du pouvoir désorption du cuivre(II), du zinc (II)et de poly phénols par la bentonite sous l'effet des irradiations micro-ondes, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,2011.
- [11] : **D. Garmia**, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationique ; université Ferhat Abbas -1-,2014.
- [12] : **N.Ooubagha**, **Décontamination** des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2011.
- [13] : **B.Gouarir**, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédé photochimiques, en milieu aqueux ; Universite Constantine 1.

[14] : **S. Hammami**, Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels, université de Paris Est et Tunis El Manar, thèse de doctorat ,2008.

[15] : **CHEBLI Derradji** , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, université Ferhat Abbas, Sétif, thèse de doctorat, 2012.

[16] : **S .GUESMIA**, L' ADSORPTION DES COLORANTS (BLEU DE METHYLENE ET CHROME III) SUR LA BENTONITE, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.

[17] : **M. Harth**, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site ,unité Maghreb céramique de Touggourt , université Kasdi Merbah -Ouargla, mémoire de magister ,2007.

[18] : **A.abdelessemed**, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimique en milieux aqueux ; universite Mentouri Constantine, 2009.

[19] : **F.Valencia**, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, universite Laval, 2008.Québec, Canada.

[20] : **N.Choufa**, Epuration des eaux usées : l'élimination des micro- polluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Université Mohamed Cherif Messaadia Souk Ahras 2013.

[21] : **N.Bouziane**, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre ; universitaire Mentouri de Constantine, 2007.

[22] : **O.Bouras**, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, université de Limoges, France.

[23] : **A. Qlihaa et al**, Caractérisation physico-chimique d'une argile marocaine ; université Ibn Tofail de Kenitra, 2015, Maroc

[24] : **M. Khairud et al**, Application of casuarina equisetifolia needle for the removal of méthylène bleue and malachite green dyes from aqueous solution, Alexandria university, Egypte 2015.

[25] : **A.Kushwaha et al** , Removel of cationic méthylène blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota ,king Saud university , USA ,2014.

[26] : **M.A. Madani**, Adsorption d'un colorant basique (bleu de méthylène) sur différent adsorbants (charbon actif en poudre, charbon actif en grain et la bentonite, université Mohamed khaidar -Biskra, 2014.

[27] : **N.Bouchrit**, Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme, université Mouloud Mammeri-Tizi-Ouzou ,2016.

[28] : **N.Yahiaoui**, Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sue carbonate de calcium hydrox apatite et charbon actif ; université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.

[29] : **K. Khaldiet al**, Etude de l'adsorption du bleu de méthylène par matériaux aluminosilicates d'origine algérien, université d'Oran.

ملخص

في هذا العمل، استخدمنا امتصاص المثيلين صبغة زرقاء و ندرس القضاء على الموجبة الصبغة العضوية (المثيلين الأزرق) المستخدمة في صباغة القطن والخشب والحريير عن طريق الامتزاز على أنواع مختلفة من الطين (الأخضر -البني -الأحمر). ثم تم إجراء سلسلة من التجارب لدراسة التأثير على قدرة الامتصاص من المعلمات من الاختلاف من كتلة مكثف، مع التركيز الأولي ثابت الصبغة. وأظهرت الاختبارات أن الامتزاز التوازن أنشئت بعد 30 دقيقة. أظهرت النتائج الشاملة التي حركية صبغ الامتزاز على الطين وصفا جيدا من قبل نموذج من الدرجة الثانية.

كلمات المفتاحية : المثيلين الأزرق ، الامتزاز، القدرة على الامتصاص .

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé l'absorption du colorant bleu de méthylène et d'étudier l'élimination du colorant organique positif (bleu de méthylène) utilisé en teinture du coton, le bois et la soie par adsorption sur différents types de boue (vert) -marron -rouge. Ensuite, une série d'expériences pour étudier l'effet sur l'absorption des paramètres d'une variante du bloc de condensateurs, d'une capacité initiale de la concentration de colorant fixe. Les tests ont montré que l'équilibre d'adsorption a été établi au bout de 30 minutes. Les résultats montrent que l'adsorption de colorant dynamique globale de l'argile est bien décrite par le modèle du second degré.

Mots clés: bleu de méthylène, adsorption, capacité d'adsorption.

Abstract

In this work, we used blue dye uptake and studied the elimination of organic pigment dyes used in dyeing cotton, wood and silk by adsorption to various types of clay (green-brown-red). A series of experiments was then conducted to study the effect on the absorption capacity of the parameters of the dissociation of the mass of the capacitor, with the initial fixed dye concentration. Tests showed that balance adsorption was established after 30 minutes. Overall results showed that the kinetics of dye adsorption on the clay were well described by the second-order model.

Keywords: blue methylene, adsorption, absorption .