

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE 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 Inorganique / Chimie Organique Appliquée

Par :

Mlle. Bettache Soumia

Mlle. Oulhadj Saadai

THEME

Elimination d'un colorant par les bentonites

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. HAMDJ Ahmed

MCA

Président

Mr. KORIBA Bakhti

MAA

Examineur

Mr. BOUCHOUKA El Mouloud

MCB

Examineur

Mlle. BATANA Fatima Zohra

MAA

Promotrice

Année Universitaire 2017/2018

تهذي هذا العمل المتواضع

إلى من تتسابق الكلمات لتخرج معبرة عن مكنون ذاتها إلى من تمتهن الحب والحنان يا

سيدة القلب والحياة أهديك شهادتي لتهذي بني الرضا والدعاء

إلى بؤرة النور التي عبرت بي نحو الأمل والأمان الجميلة إلى عينيك التي شققت خوفا علي

إليك يا من بذلت ولم تنتظري العطاء

أمي وأبي قد كان إرضاءكم جزءا من طموحي وجزءا من سيوري في هذا الدرب حتى تروا

ثمرة جهذكم طيب غرسكم فعساه قد أينع

إلى كل من ينبض صدري بحبهم "إخوتي" الذين كانوا خير سند وعون لي

إلى كل عائلتي (أخوالي, أعمامي) كل بمقامه وإسمه

إلى من أنستني رفقتهم ويصعب عليا فراقهم لحظة واحدة إلى شقيقات الروح والعقيدة

فاستحقت وبكل فخر أن يرفع إسمها عاليا

إلى من كاتوا لي قلبا كبيرا ونبضا داما نقاؤة وصفاؤة كصفاء أنفسهم ومحياهم الأبوي.

إلى كل من علمني حرفا: أساتذتي من الطور ابتدائي إلى الطور الجامعي حفظهم المولى

بحفظه وأدامهم شرفا وفخرا, إلى اصحاب الفضل ذوي الكلمة الطيبة الذين ساهموا من قريب

أو من بعيد, إلى كل طلبة سنة ثانية ماستر كيمياء

إلى كل مناضلي ومناضلات جمعية البشير الإبراهيمي والإتحاد العام الطلابي الحر

إلى من وسعتهم ذاكرتي ولم تسعهم مذكرتي

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.

Nos sincères remerciements à notre promotrice Mlle : **BATANA FATIMA ZOHRA**, pour ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également à Mr. **HAMDI Ahmed** d'avoir accepté de présider notre soutenance

Aux membres de jury Mr. **BOUCHOUKA El Mouloud** et Mr. **KORIBA Bakhti** pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Au personnel et enseignants de département de Sciences de la Matière à l'Université Amar Telidji -Laghouat.

Mes remerciements à l'équipe de laboratoire de SM pour leurs coopérations, sans oublier tous nos enseignants durant les années des études.

Merci également à nos collègues.

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

Merci infiniment

Liste des abréviations

B : Bentonite.

B.B: Bentonite Brute.

B.C: Bentonite Chimique.

BM : Bleu de Méthylène.

B. S : Bentonite Sodée.

B.T: Bentonite Thermique.

B (T+C) : Bentonite Thermique + Chimique.

C : Colloïdalité.

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât (mg. L^{-1}),

C_e : Concentration de l'adsorbât dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L^{-1}),

d : Densité.

H : Taux d'humidité.

IG : Indice de Gonflement.

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1}),

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption de deuxième ordre ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

m : Masse de l'adsorbant (g),

PPO : pseudo-premier-ordre,

PSO : pseudo-second-ordre,

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_t : Quantité d'adsorbât à l'instant t, par gramme d'adsorbant (mg. g^{-1}),

R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires,

TOT : Tétraédrique Octaédrique Tétraédrique

UV-visible : Ultra-violet,

V : Volume de la solution (L).

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT.....	3
Figure I.2 : Composition des couches tétraédriques et octaédriques : a) Tétraèdre, b) couche tétraédrique, c) octaèdre, d) Couche octaédrique.....	4
Figure I.3 : Structure de la montmorillonite.....	5
Figure I.4 : Différents domaines d'utilisation des colorants.....	8
Figure I.5 : Le phénomène d'adsorption.....	10
Figure I.6 : Description du mécanisme de l'adsorption.....	12
Figure II.1 : Les différents traitements sur la Bentonite.....	15
Figure II.2 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.....	16
Figure II.3 : Spectre UV relatif au pic du BM.....	17
Figure II.4 : Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=665$ nm)..	18
Figure II.5 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur bentonites à ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $m = 0,015 \text{ g}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$	22
Figure II.6 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur bentonites à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).....	25
Figure II.7 : Modèle de pseudo premier ordre.....	28
Figure II.8 : Modèle de pseudo second ordre.....	30

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I.2 : Classification chimique et tinctoriale des colorants	7
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques et structurales du BM.....	9
Tableau II.1 : Caractéristiques de la régression linéaire de BM.....	18
Tableau II.2 : Différentes caractéristiques obtenues pour les bentonites utilisées.....	20
Tableau II.3 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du pseudo- premier ordre.....	28
Tableau II.4 : Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du pseudo- second ordre	30

Sommaire

Introduction générale	1
Partie bibliographique	
I. Les argiles.....	3
I.1. Généralités et définition.....	3
I.2. Structure et cristalochimie des argiles.....	3
I.2.1. Couche tétraédrique.....	4
I.2.2 Couche octaédrique.....	4
I.3. Utilisation des argiles.....	4
I.4. Bentonites.....	5
I.4.1. Définition.....	5
I.4.2. Origine.....	5
I.4.3. Structure de la bentonite.....	5
I.4.4. Applications de la bentonite.....	6
I.5. Les colorants.....	6
I.5.1. Définition.....	6
I.5.2. Types des colorants.....	6
I.5.3. Classification des colorants.....	7
I.5.4. Utilisation des colorants.....	8
I.6. Bleu de méthylène (BM).....	8
I.6.1. Utilisations.....	9
I.6.2. Toxicité.....	9
I.7. Adsorption.....	9
I.7.1. Définition.....	9
I.7.2. Facteurs influençant l'adsorption.....	11
I.7.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	11
I.7.4. Application de l'adsorption.....	12
I.7.5. Cinétique d'adsorption.....	12

II. Partie expérimentale

II.1. Produits.....	14
II.2. Matériels.....	14
II.3. Préparation des échantillons bentonites.....	14
II.4. Processus d'adsorption.....	15
II.5. Protocole de la cinétique d'adsorption.....	16
II.6. Analyse par Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.....	17
II.7. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	18
II.8. Caractérisation des bentonites utilisées.....	19
II.9. Cinétique d'adsorption.....	21
II.9.1. Influence de la masse des différentes bentonites sur la cinétique d'adsorption.....	23
II.9.2. Modèles cinétiques.....	26
Conclusion générale.....	31
Références bibliographique	32

Introduction Générale

Après l'indépendance, l'Algérie a connu un développement économique et démographique sans précédent. Le taux élevé d'accroissement de la population a engendré une urbanisation rapide et une croissance non contrôlée de l'industrie. Cela n'a pas été sans conséquence pour l'environnement.

De ce fait, le pays affronte aujourd'hui de nombreux problèmes liés à l'industrie et à la protection de l'environnement, et notamment les problèmes susceptibles d'être nocifs pour la santé humaine, la faune et la flore [1].

Les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements...etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant des réactions chimiques de synthèse.

Parmi les colorants les plus utilisés, le bleu de méthylène, qui a la réputation d'être une substance toxique et persistante dans l'environnement, donc il nécessite des techniques de dépollution pour le dégrader.

Plusieurs techniques de dépollution sont développées telles que : l'échange d'ions, coagulation-floculation et l'adsorption...etc. Cette dernière est largement utilisée [2].

Notre objectif, est d'étudier l'élimination de BM par adsorption sur différents types de bentonites.

Dans ce travail, nous déterminons successivement l'étude spectrale du colorant étudié, la cinétique d'adsorption du BM sur bentonites et l'influence de la masse de l'adsorbant.

Ce travail est présenté sous forme de deux grandes parties :

La première partie comporte :

- ❖ Une synthèse bibliographique qui englobe des généralités sur les argiles notamment la bentonite,

- ❖ Rappel sur les colorants et plus précisément le bleu de méthylène et ses caractéristiques,
- ❖ Rappels sur l'adsorption, la cinétique et ses différents modèles.

La deuxième partie comporte :

- ❖ L'exploitation des produits et matériels et du protocole expérimental,
- ❖ Les résultats expérimentaux et leurs discussions.



Partie

bibliographique

I. Les argiles

I.1. Généralités et définition

Le mot argile vient du grec "argilos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila" qui veut dire la couleur du matériau utilisé en céramique [3].

L'argile désigne un mélange de minéraux argileux associés au feldspath, quartz et à d'autres impuretés (oxyde de fer, titane etc.). Par ailleurs, ce mélange est caractérisé par une certaine plasticité, une grande surface spécifique et des propriétés de gonflement [4, 5].

Selon les géologues, l'argile peut être définie comme étant une particule dont la dimension est inférieure à quatre micromètres quelques soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates qui sont liés à des molécules d'eau par rapport aux autres silicates. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille.

Les argiles sont des produits de décomposition, qui proviennent de l'érosion de roches silicatées par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique [3, 4].

I.2. Structure et cristallographie des argiles

Les cristaux sont conçus à partir d'un empilement de feuillets élémentaires de façon ordonnée telle que :

- Les plans sont constitués d'atomes.
- Les couches tétraédriques et octaédriques sont constituées de combinaison de plans.
- Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont constitués de combinaison des couches.
- Ainsi le cristal est le résultat de l'empilement de ces couches [6].

La figure ci-dessous représente une argile de type TOT :

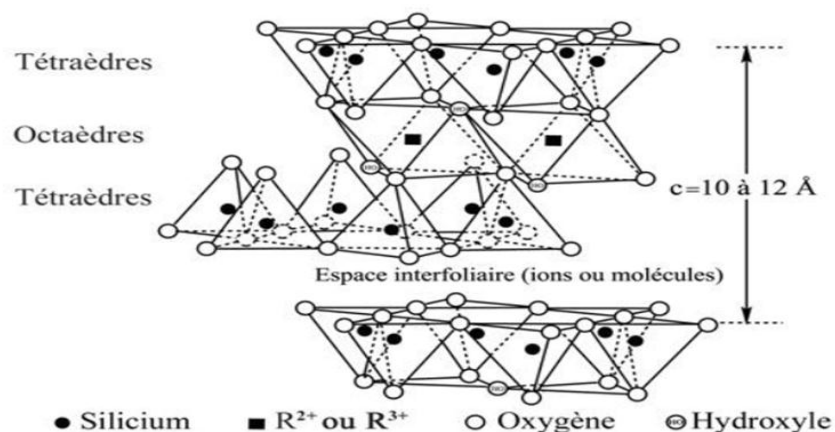


Figure I.1 : Représentation schématique de la structure d'une argile de type TOT [6].

I.2.1. Couche tétraédrique

Un tétraèdre est composé d'un atome de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O) (Figure I.2-a). Ces tétraèdres s'agencent entre eux formant des mailles hexagonales en se partageant des oxygènes, ceci donne naissance à un empilement tétraédrique comme le montre (la figure I.2-b).

I.2.2 Couche octaédrique

Selon (la figure I.2-c), un octaèdre est formé de cations métalliques tels que Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six atomes d'oxygène [7].

La couche octaédrique est constituée d'un enchainement d'octaèdres (Figure I.2-d)

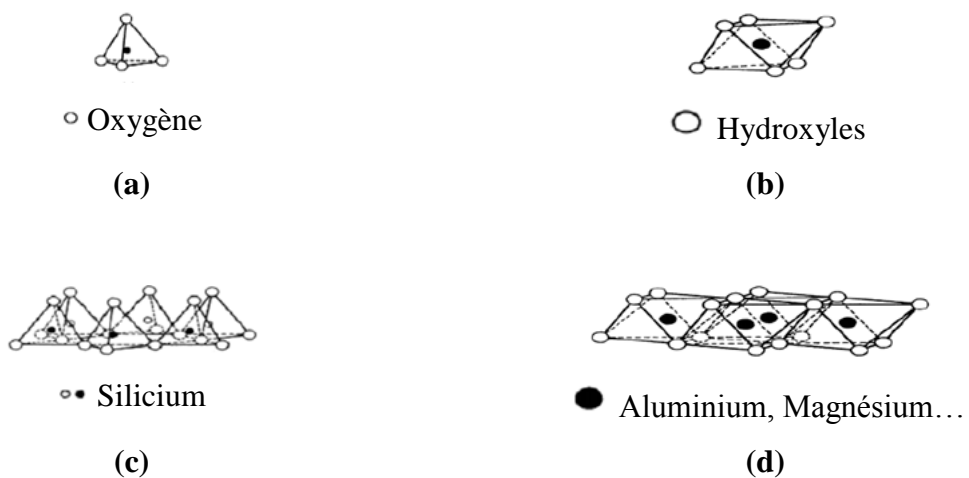


Figure I.2 : Composition des couches tétraédriques et octaédriques : a) Tétraèdre, b) couche tétraédrique, c) octaèdre, d) Couche octaédrique [7].

I.3. Utilisation des argiles

Elles ont des applications très variées :

- Formation de brique, tuile, terre cuite, faïence, porcelaine,
- Utilisation comme agent de texture dans les peintures,
- Agent de blanchiment du papier,
- Agent de renforcement des matériaux plastiques à base de polymères,
- Catalyseur dans l'industrie pharmaceutique,
- Membrane pour des procédés de filtration dans l'industrie agro-alimentaire,
- Barrière naturelle de confinement pour le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde [8].

I.4. Bentonites

I.4.1. Définition

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité d'adsorption élevée, d'échange ionique et de gonflement [9].

I.4.2. Origine

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites.

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Bentonite (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [10].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [11].

I.4.3. Structure de la bentonite

La montmorillonite (Figure I.3) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicates 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et garde une certaine mobilité [10].

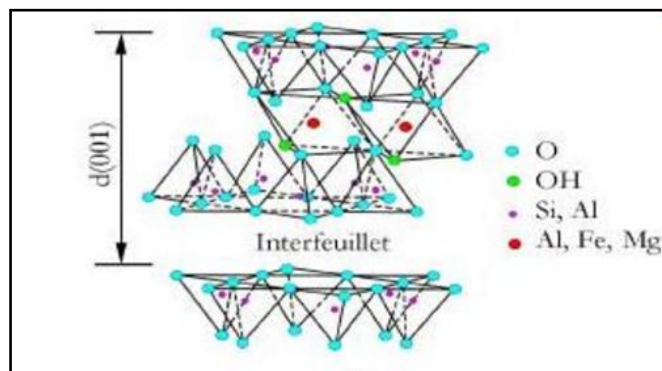


Figure I.3 : Structure de la montmorillonite [10]

I.4.4. Applications de la bentonite

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Elle est également utilisée dans différents domaines (céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes... etc.).

La bentonite est utilisée dans la préparation des produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques (les crèmes, les dentifrices ...) et aussi comme excipient dans certains médicaments [7].

I.5. Les colorants

I.5.1. Définition

Un colorant est une substance qui possède des propriétés spécifiques grâce à des groupements qui lui confèrent la couleur : *chromophore* et des groupements qui permettent sa fixation : *auxochromes* (tableau I.1).

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

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [12].

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 (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.5.2. Types des colorants

a. 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. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines. Aujourd'hui, les colorants naturels sont très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [12].

b. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout 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 (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [13].

I.5.3. Classification des colorants

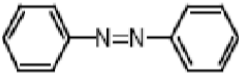
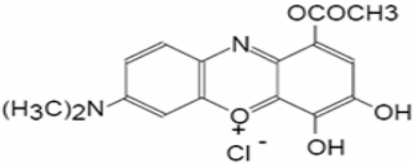
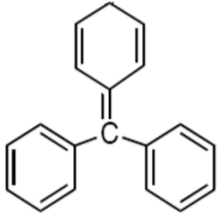
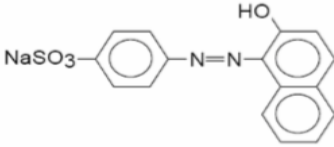
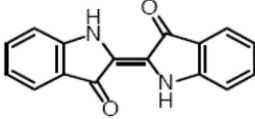
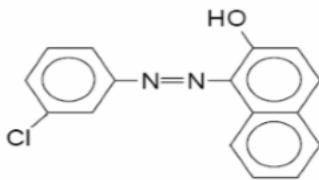
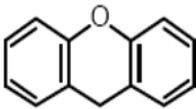
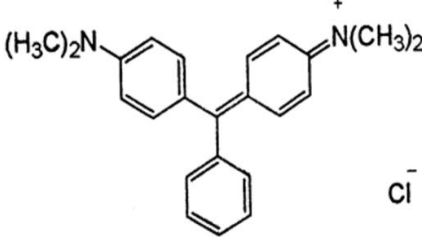
- **Selon la nature chimique**

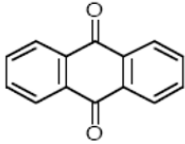
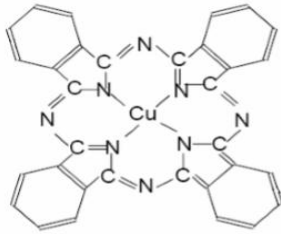
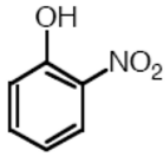
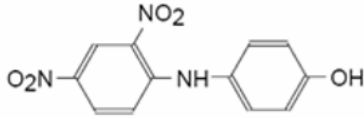
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

- **Selon le domaine d'application** : Ou appelé aussi classification tinctoriale

Le tableau ci-dessous résume les deux classifications des colorants [14]

Tableau I.2: Classification chimique et tinctoriale des colorants :

Classification chimique		Classification tinctoriale	
Colorants	Structure chimique	Colorants	Structure chimique
Azoïques		A mordant	
Triphénylméthanés		Acides ou anioniques	
Indigoïdes		Azoïques insolubles	
Xanthènes		Basiques ou cationiques	

Anthraquinoniques		Pigments	
Nitrés et nitrosés		Dispersés	

I.5.4. Utilisation des colorants

Les colorants sont utilisés dans différents domaines comme le résume la figure ci-dessous :

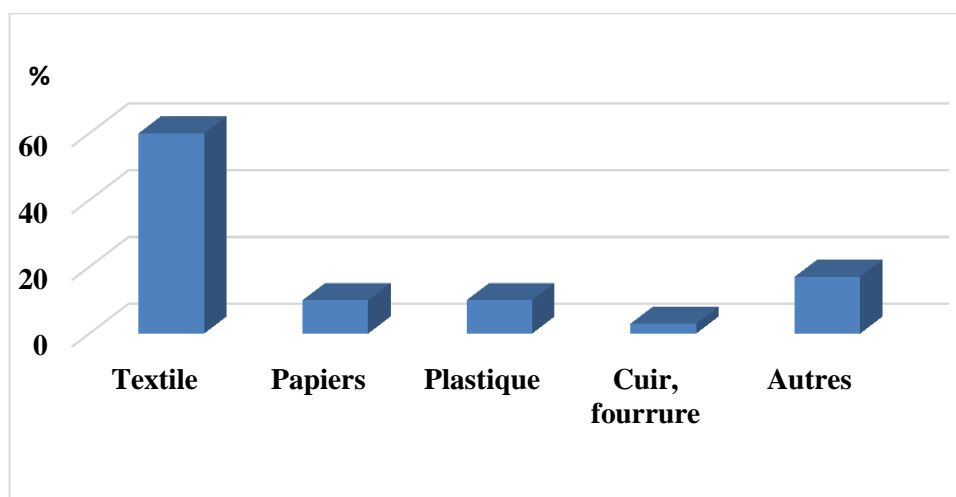


Figure I.4 : Différents domaines d'utilisation des colorants [14]

I.6. Bleu de méthylène (BM)

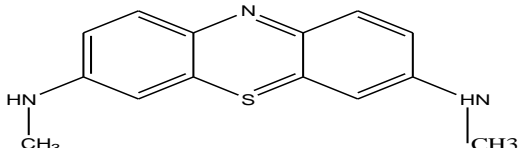
Le bleu de méthylène est un colorant qui a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies ; sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, avec une masse moléculaire correspondant à $373,91 \text{ g. mol}^{-1}$.

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 bentonites qui sont chargées négativement.

Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [15, 16].

Le tableau suivant résume les différentes caractéristiques du BM

Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques et structurales du BM.

Nom chimique Chlorure de tetramethylthionine (Chlorure de 3,7-bis (dimethylamino) phenazathionium)	
Formule brute $C_{16}H_{18}N_3ClS$	Formule développée 
Masse molaire 319.85 mg. L ⁻¹	Solubilité dans l'eau à 20°C 40 g. L ⁻¹
Point de fusion 180 °C	pKa 3.8
Pureté (%) ≥85	pH 5.9

I.6.1. Utilisations

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que :

- 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.

I.6.2. Toxicité

Le bleu de méthylène peut provoquer :

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

I.7. Adsorption

I.7.1. Définition

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (adsorbât) sur une surface solide (adsorbant).

L'adsorption est un phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface d'un solide. 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.

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

Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et des forces électrostatiques dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules [18].

Le phénomène d'adsorption des molécules à l'interface d'un solide est représenté sur la figure suivante :

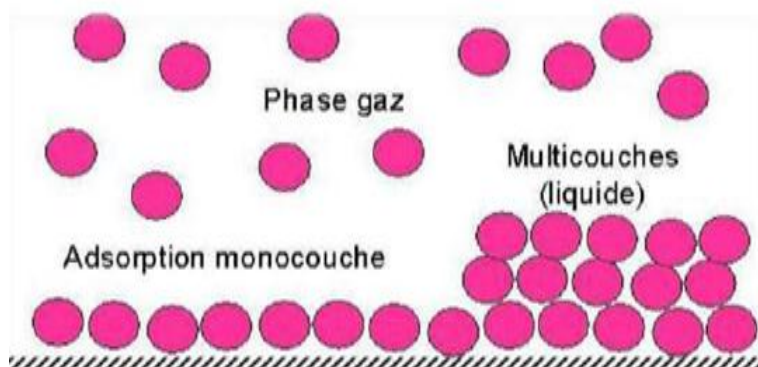


Figure I.5 : Phénomène d'adsorption [18].

a. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbât.

b. Adsorption physique (ou physisorption)

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type de Van der Waals, il se produit à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [19].

I.7.2. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

a. Adsorbants

- Structure et nature de l'adsorbant,
- Taille des particules,
- Surface spécifique et porosité.

b. Adsorbât

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

c. Conditions opératoires

- Concentration initiale,
- Temps de contact,
- Vitesse d'agitation,
- pH du milieu,
- Température de la solution [19].

I.7.3. Description du mécanisme d'adsorption

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes (figure I.6) :

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 [20].

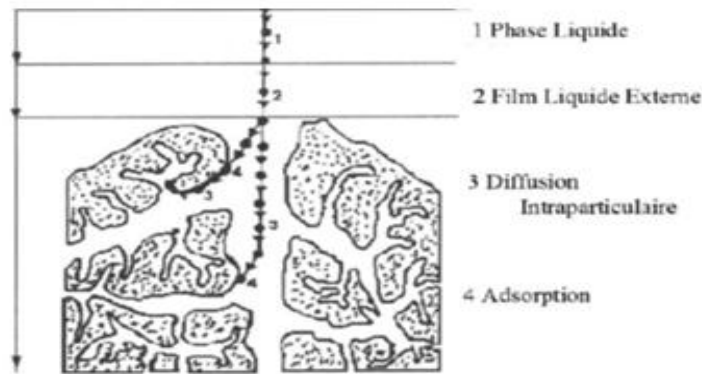


Figure I.6 : Description du mécanisme de l'adsorption [20].

I.7.4. Application de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans les cas suivants :

- ✓ Traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles,
- ✓ Traitement des eaux résiduaires industrielles.
- ✓ Purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires,
- ✓ Fractionnement des mélanges d'hydrocarbures [20].

I.7.5. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend de l'interaction adsorbant-adsorbât. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [21].

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

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

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) [21].

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

a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergen) :

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

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

Avec :

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 (mg. g-1) au cours du temps,

K_1 : Constante de la vitesse d'adsorption du premier ordre (min⁻¹) [21].

La forme linéarisée de cette équation est donnée comme suit :

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

b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (Lagergen)

Les données d'adsorption ont aussi été analysées selon le modèle cinétique du pseudo-second-ordre. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

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

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

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$$

K_2 : Constante de la vitesse de réaction d'ordre 2 (mg. g⁻¹. min⁻¹) [21].



Partie
expérimentale

II. Partie expérimentale

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène sur différentes bentonites et d'effectuer des analyses par spectroscopie UV-visible.

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

II.1. Produits

- ✓ Bleu de méthylène (DC Panreac);
- ✓ Chlorure de sodium NaCl (99,5%);
- ✓ Chlorure de barium BaCl₂ (99%);
- ✓ Nitrate d'argent AgNO₃ (99,5%);
- ✓ Acide sulfurique H₂SO₄ (99%);
- ✓ Bentonites (B. brute, B. chimique, B. thermique, B. chimique et thermique et B. Sodée);
- ✓ Eau distillée préparée au laboratoire.

II.2. Matériel

- ✓ Verrerie courante de laboratoire,
- ✓ Etuve (Mettler),
- ✓ Agitateurs magnétiques (OVAN),
- ✓ Balance (OHAUS),
- ✓ pH mètre (HANNA instruments),
- ✓ UV-visible (SP-3000 nano OPTIMA),
- ✓ Four (Nabertherm).

II.3. Préparation des échantillons bentonites

Les échantillons de bentonite brute ont subi différents traitements à savoir un traitement chimique, un traitement thermique, un traitement chimique et thermique et un autre traitement avec NaCl.

Le schéma ci-dessous récapitule les différentes opérations effectuées

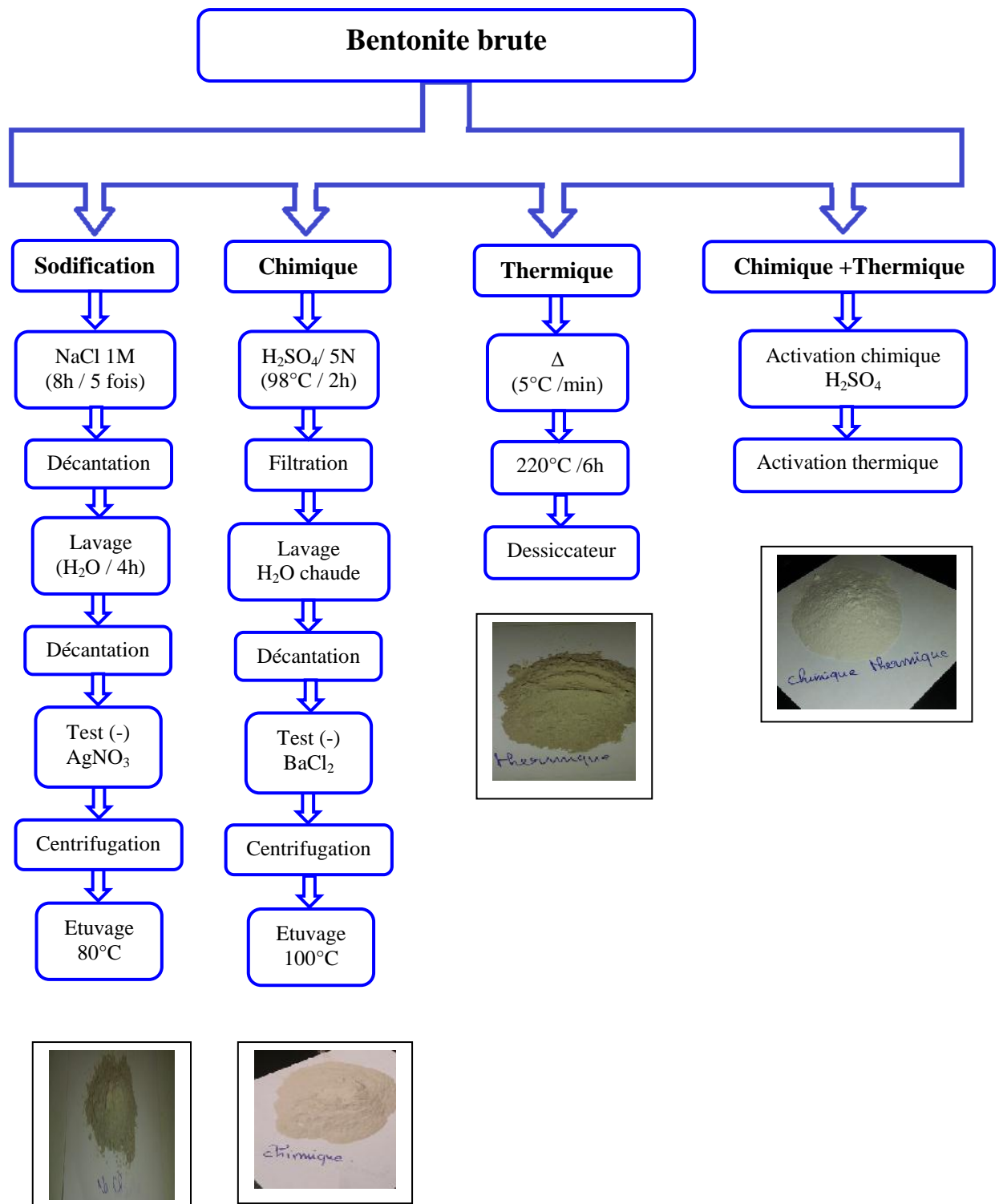


Figure II.1 : Différents traitements de la bentonite [22, 23].

II.4. Processus d'adsorption

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

quantité de bentonite 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.

II.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 para film et contenant $0,015 \text{ g}$ de bentonite. 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.

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

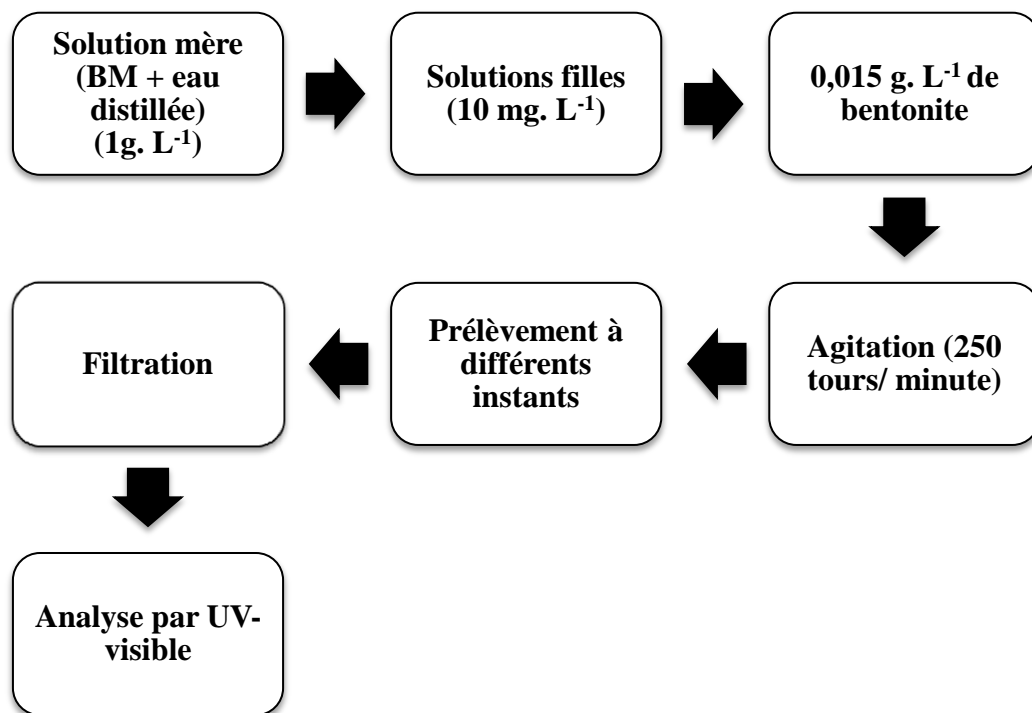


Figure II.2 : Schéma descriptif de la cinétique d'adsorption en réacteur discontinu.

II.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 665 nm.

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

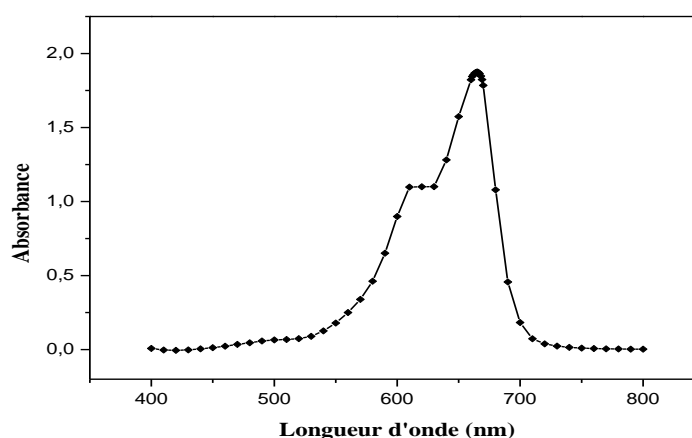


Figure II.3 : Spectre UV relatif au pic du BM

II.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 :

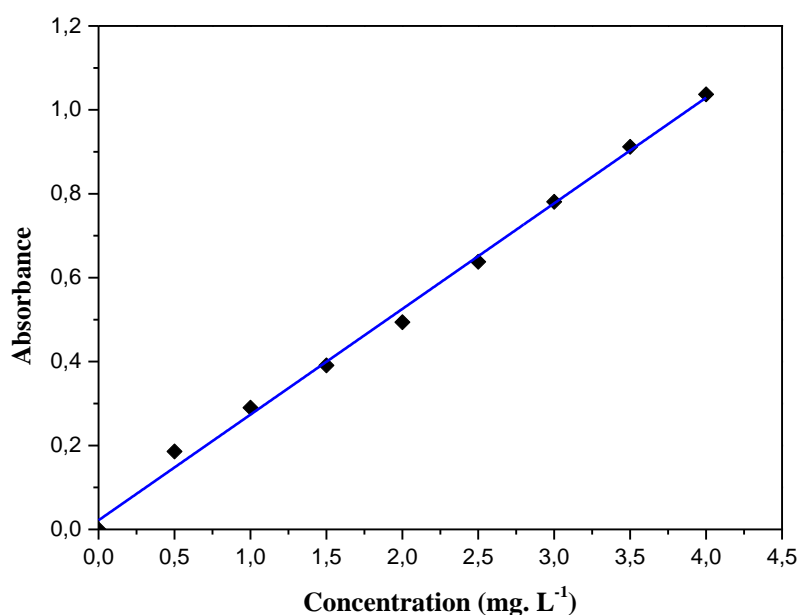


Figure II.4 : Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de BM ($\lambda=665 \text{ nm}$).

D'après la figure II.4, la courbe d'étalonnage de cette molécule présente une bonne corrélation à la longueur d'onde caractéristique avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,9949$; donc on peut conclure que le domaine de travail choisi satisfait les limites relatives à la loi de Beer-Lambert.

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

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Bleu de méthylène	$Y = 0,2595x$	0,9949

II.8. Caractérisation des bentonites utilisées [22, 23]

a. Détermination du pH

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

Une solution à 10% de bentonite 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 de bentonite 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 bentonite 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, la bentonite peut fixer une quantité notable d'eau 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 de bentonite. Après 45 min, nous ajoutons encore 0,5 g de bentonite. Après 2H, on note le volume de gonflement.

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

d. Colloïdalité

La nature colloïdale des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées, se répartissant selon une double couche :

1. Une couche fixe de faibles épaisseurs liées au solide
2. Une couche diffuse et mobile, formant une sorte de nuage

Cette opération consiste à mettre en suspension 4 g de Bentonite séchée préalablement à 105 °C dans 100 mL d'eau distillée avec 0,2 g d'oxyde de magnésium (MgO). La suspension obtenue est agitée pendant 15 min, après un repos pendant 24 heures. On note le volume surnageant et la colloïdalité sera déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V$$

Où :

C : colloïdalité %

V : volume d'eau surnageant en mL

e. Densité apparente

La densité apparente est l'ensemble des fractions solides et pores. Elle est déterminée par la méthode de l'éprouvette graduée. On pèse une éprouvette vide. Puis, on la remplit avec le solide jusqu'à 100 ml. Ensuite la repesée. La relation suivante permet la détermination de la densité apparente.

$$d = (P_1 - P_0) / 100$$

Tableau II.2 : Différentes caractéristiques obtenues pour les bentonites utilisées :

	Bentonites				
	B. B	B. C	B. T	B. (T+C)	B. S
pH	9,86	5,54	9,30	5,12	8,58
(%H)	5,66	5,41	4,52	2,57	5,26
IG (%)	56,49	57,18	55,51	53,23	56,43
Colloïdalité (%)	44	53	63	52,5	65
D	0,90	0,77	0,92	0,76	1,02

Nous remarquons que la valeur du pH, révèle une légère basicité des échantillons qui serait due aux sels solubles et au caractère basique comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, et qui rentrent généralement dans la composition des bentonites brutes ou celles traitées thermiquement ou sodées.

En revanche, les 2 bentonites traitées par l'acide sulfurique sont caractérisées par un pH acide, ce qui montre que la surface est constituée de groupements acides.

On constate que le taux d'humidité est important, cela explique le caractère hygroscopique des différentes bentonites. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C.

Les valeurs de la colloïdalité et de l'indice de gonflement sont assez importantes, ceci peut être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution des bentonites [22].

II.9. Cinétique d'adsorption

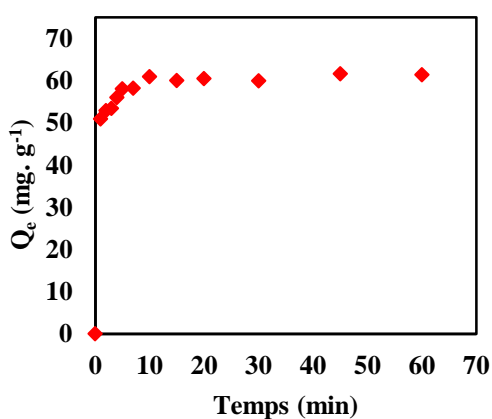
Les cinétiques décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption, cet équilibre est aussi étroitement lié à la concentration initiale de l'adsorbât et le temps de contact.

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

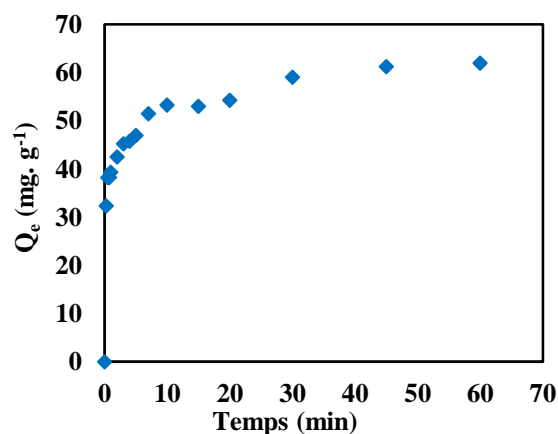
Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale en bleu de méthylène = 10 mg. L^{-1} ,
- Vitesse d'agitation = 250 tr. min^{-1} ,
- Volume de l'adsorbât = 100 ml ,
- Température = $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,
- Masse de bentonite = $0,01 \text{ g}$.

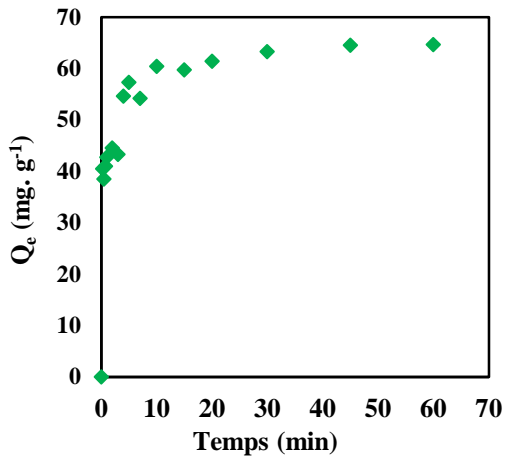
La figure ci-dessous représente la cinétique d'élimination de BM sur les différents types de bentonite.



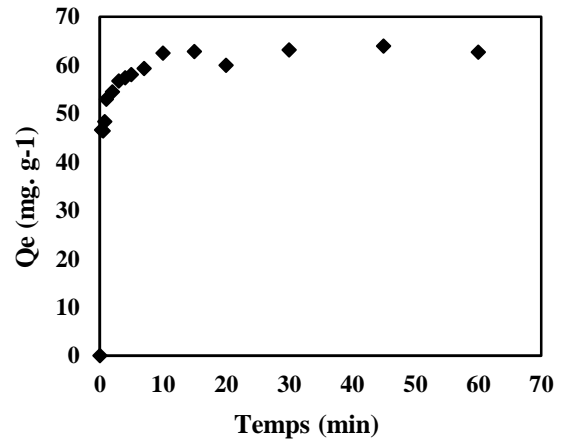
a) Brute



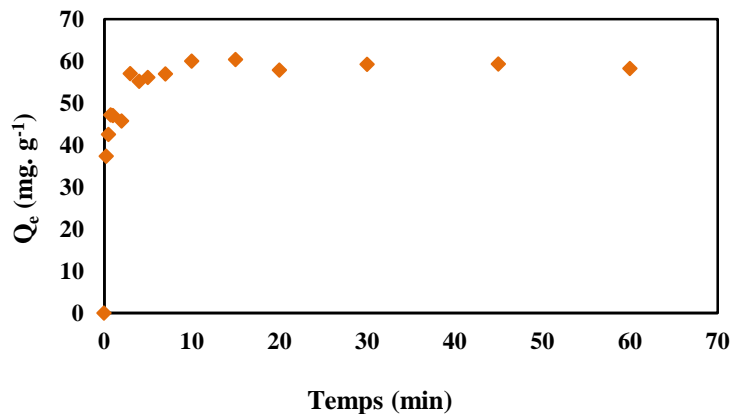
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.5 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur bentonites à ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $m = 0,015\text{g}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

La figure II.5, montre qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption de BM pour les premières minutes de contact environ 55 mg. g^{-1} au bout de 7 minutes pour la bentonite brute, cette quantité augmente jusqu'à atteindre une valeur de 60 mg. g^{-1} et reste constante indiquant un état d'équilibre au bout de **10** minutes d'agitation.

Cependant, pour la bentonite chimique, un état d'équilibre est remarqué après **30** minutes d'agitation avec une quantité adsorbée égale à 60 mg. g^{-1} .

Un temps d'équilibre de l'ordre de **20** minutes est remarqué pour la bentonite thermique, mais avec une quantité adsorbée plus élevée en BM et de l'ordre de 65 mg. g^{-1} .

Pour la bentonite chimique + thermique : il y a une augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à 57 mg. g^{-1} au bout de 7 minutes, cette quantité continue à augmenter et après **30** minutes d'agitation reste constante avec une valeur de 62 mg. g^{-1} indiquant un état d'équilibre.

Une quantité adsorbée égale à **60 mg. g⁻¹** au bout d'un temps d'équilibre égale à **20** minutes est remarqué dans la cas de la bentonite sodée.

Nous pouvons conclure que, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le cas de l'adsorption de BM sur les différentes bentonites étudiées varie de 10 à 30 minutes avec des quantités variant de 60 mg. g⁻¹ à 65 mg. g⁻¹.

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.

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 [24].

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 [25].

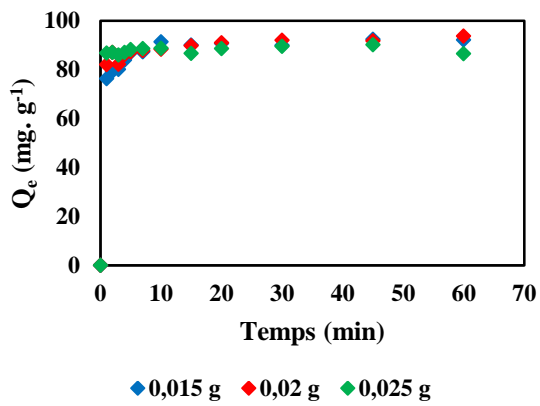
II.9.1. Influence de la masse des différentes bentonites sur la cinétique d'adsorption

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

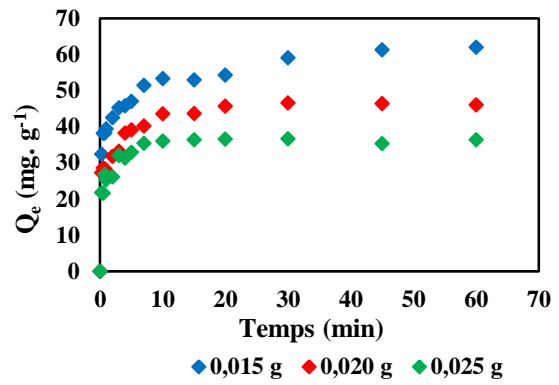
Nous avons suivi l'influence de la masse d'adsorbant sur le phénomène d'adsorption du BM dans les conditions opératoires suivantes :

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

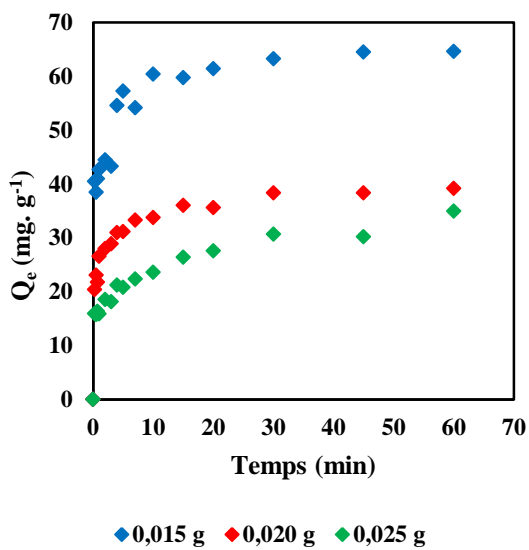
Ainsi, nous avons déterminé le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour chaque masse étudiée et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.



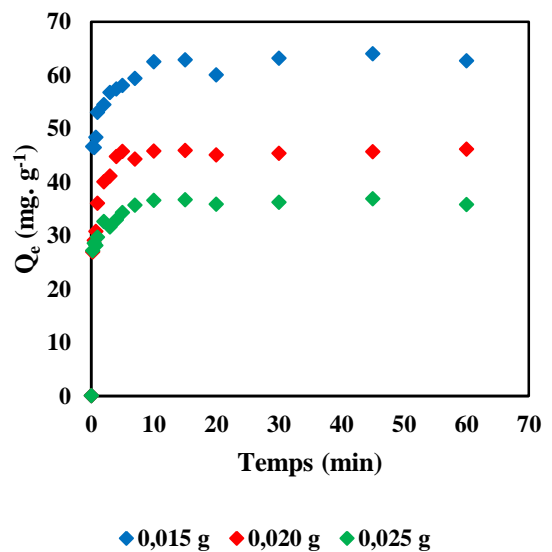
a) Brute



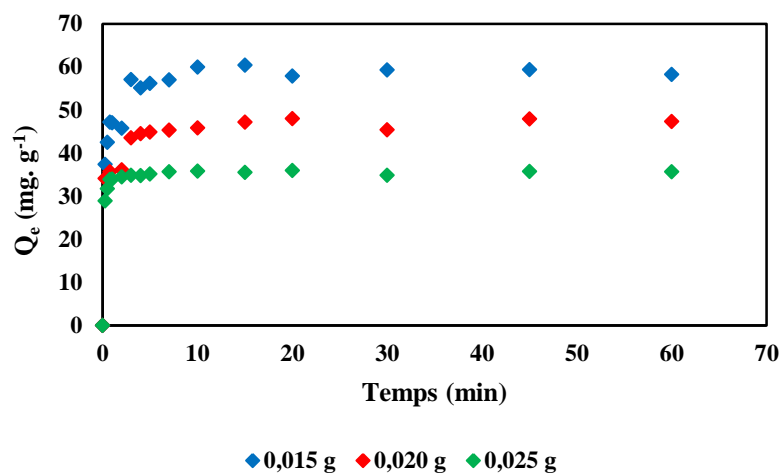
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.6 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption de BM sur bentonites à différentes masses ($C_0 = 10 \text{ mg. L}^{-1}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

D'après les figures ci-dessus, on remarque que :

Dans le cas de la bentonite brute, la variation de la masse a une légère influence sur la quantité de BM adsorbée voire négligeable et ceci pour les sept premières minutes, ensuite elle se stabilise jusqu'à la fin de la réaction.

En revanche, pour les autres bentonites traitées par différents traitements, on remarque que plus la masse de la bentonite augmente, plus la quantité adsorbée diminue.

Pour la bentonite chimique et pour un temps égal à 10 minutes qui représente le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, on remarque que la quantité adsorbée diminue de 53 mg. g^{-1} pour une masse de $0,015 \text{ g}$ jusqu'à 43 mg. g^{-1} pour $0,020 \text{ g}$ pour atteindre seulement 36 mg. g^{-1} pour $0,025 \text{ g}$,

Pour la bentonite chimique + thermique, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre était de l'ordre de 15 minutes ; et la quantité adsorbée a diminuée de 60 mg. g^{-1} , passant par 36 mg. g^{-1} jusqu'à 26 mg. g^{-1} et cela pour des masses en bentonites égales à $0,015\text{g}$, $0,020\text{g}$ et $0,025\text{g}$ respectivement.

Dans le cas de la bentonite thermique, la quantité adsorbée a diminuée de 63 mg. g^{-1} , passant par 46 mg. g^{-1} jusqu'à 37 mg. g^{-1} et cela pour des masses en bentonites égales à $0,015\text{g}$, $0,020\text{g}$ et $0,025\text{g}$ respectivement pour un temps d'équilibre égal à 10 minutes.

Même chose pour la bentonite sodée (traitée par NaCl), la quantité adsorbée a diminuée de 60 mg. g^{-1} à 36 mg. g^{-1} et cela pour un temps d'équilibre égal à 10 minutes.

On remarque que, les meilleurs résultats obtenus pour l'adsorption correspondent à la masse la plus faible en bentonites et qu'il y a une nette diminution de la quantité adsorbée en BM lorsque nous augmentons la masse des quatre bentonites traitées de $0,015 \text{ g}$ à $0,025 \text{ g}$, cependant, la variation de la quantité adsorbée en BM est négligeable ; ceci est peut-être due à la différence de composition chimique des différentes bentonites.

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 bentonites étudiées s'explique par la grande affinité de ces dernières à l'adsorption de ce colorant.

La quantité adsorbée de ce colorant sur les bentonites augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier [24].

II.9.2. Modèles cinétiques

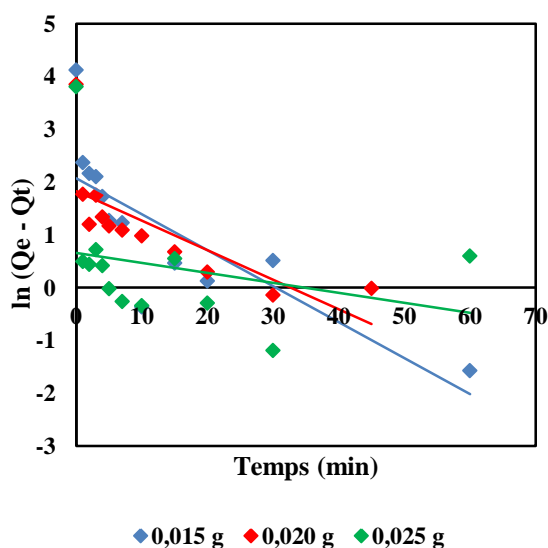
Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales et donner des informations essentielles pour l'utilisation de bentonite dans le domaine d'adsorption.

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

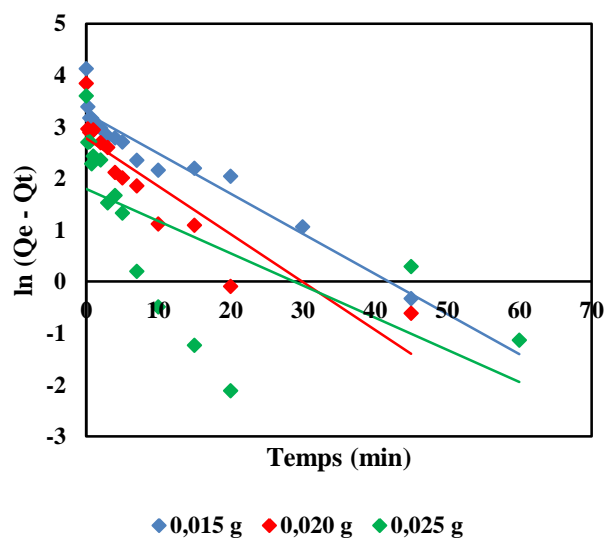
a. Pseudo premier ordre

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.

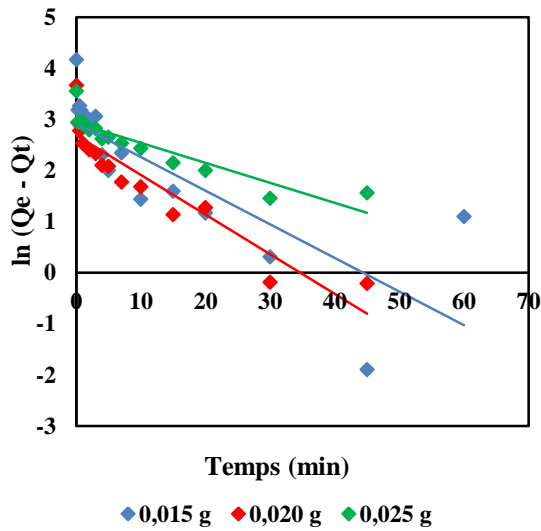
Les droites obtenues par le pseudo 1^{er} ordre sont représentées ci-dessous :



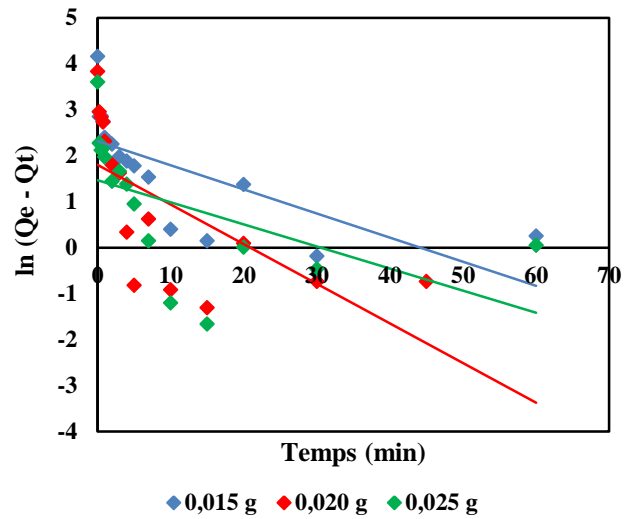
a) Brute



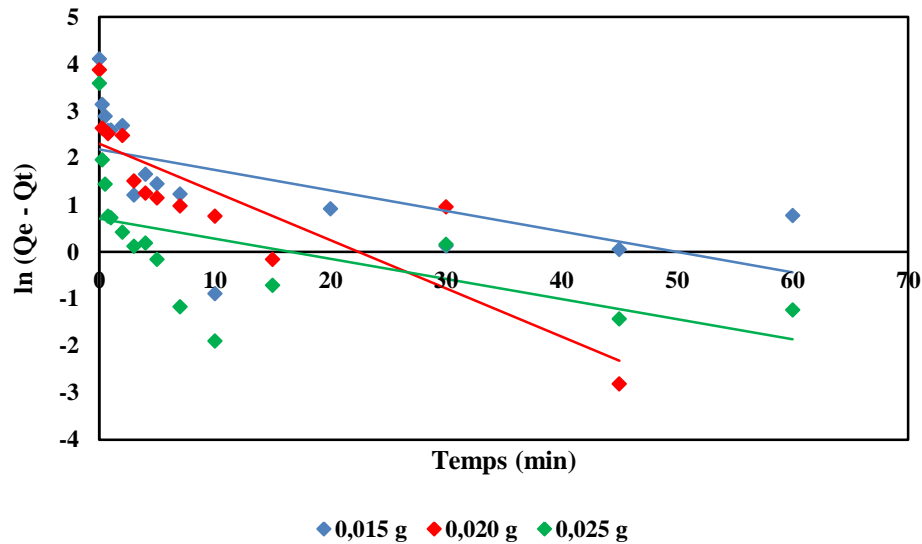
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.7 : Modèle de pseudo premier ordre

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.

Nous avons récapitulé les différentes constantes de ce modèle 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 II.3: Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du pseudo premier ordre

Masse (g)	Paramètres Cinétiques	B. B	B. C	B(C + T)	B. T	B. S
0,015	K_1 (min^{-1})	0.0682	0.0777	0.0657	0.0525	0.0437
	Q_{exp} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	61.63	61.94	64.61	63.97	60.34
	Q_{calc} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	7,94	25.98	18.48	10.15	8.84
	R^2	0.6291	0.9181	0.6333	0.4893	0.3541
0,020	K_1 (min^{-1})	0.0559	0.0928	0.0776	0.0863	0.1026
	Q_{exp} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	46.88	46.57	39.16	46.16	47.96
	Q_{calc} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	6.21	16.02	14.69	6.07	9.98
	R^2	0.5366	0.8126	0.8637	0.4352	0.721
0.025	K_1 (min^{-1})	0.0189	0.0623	0.0392	0.0481	0.0427
	Q_{exp} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	45.08	36.65	34.97	36.84	35.94
	Q_{calc} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	1.52	6.01	18.78	4.36	2.02
	R^2	0.0735	0.4157	0.8282	0.2881	0.3003

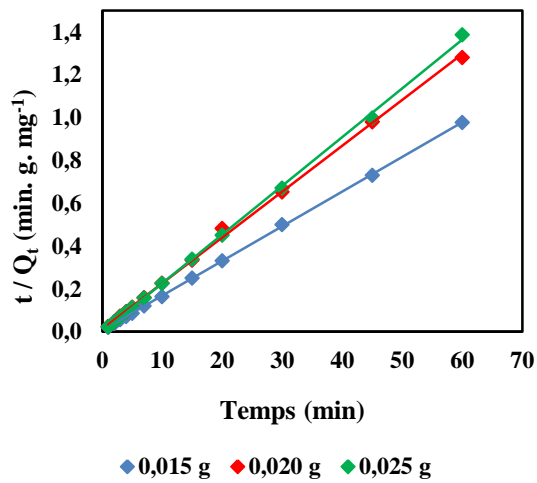
D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que les facteurs de corrélations pour le pseudo premier ordre sont faibles ($R^2 < 0,90$) pour les différentes masses étudiées, donc on peut conclure que l'adsorption du BM sur les différentes bentonites étudiées ne suit pas une cinétique du pseudo-premier ordre.

On remarque aussi que les valeurs des capacités maximales d'adsorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont complètement différentes de celles mesurées expérimentalement et ceci est pour les trois masses étudiées.

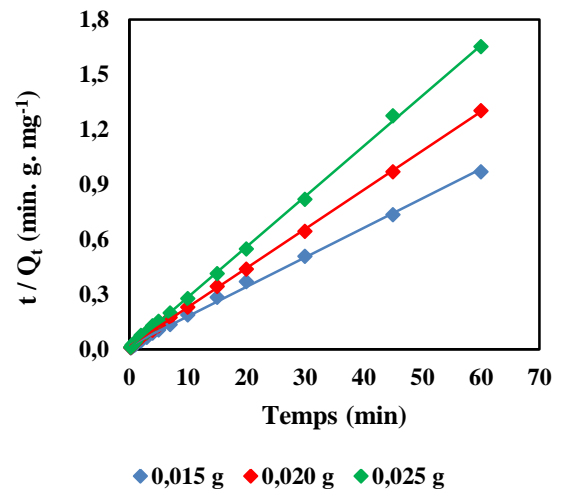
b. Pseudo Second ordre

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 $\frac{1}{q_e^2 \cdot K_2}$.

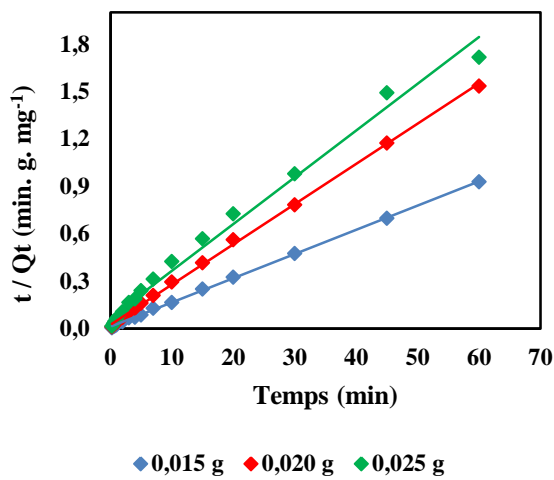
Les droites obtenues par le pseudo second ordre sont représentées ci-dessous :



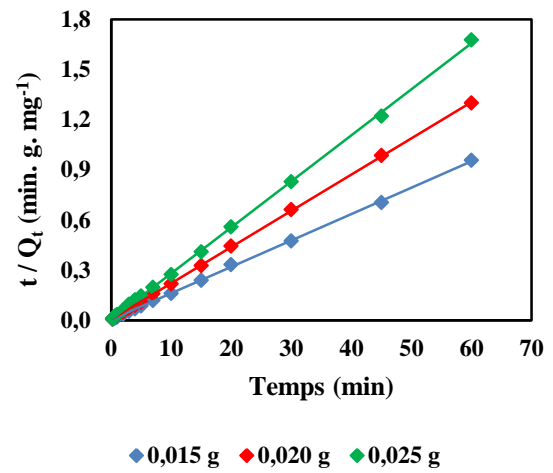
a) Brute



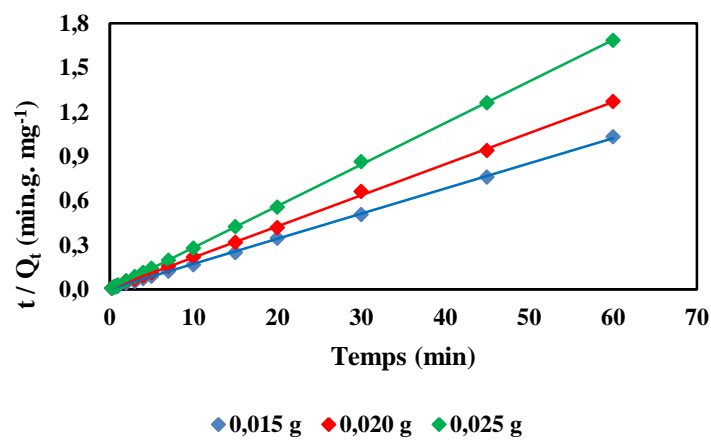
b) Chimique



c) Chimique + Thermique



d) Thermique



e) Sodée

Figure II.8 : Modèle de pseudo second ordre

A partir des courbes de pseudo-premier ordre obtenues, nous avons pu calculer les paramètres cinétiques de ce modèle ; ce dernier est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption)

Ainsi, nous avons récapitulé les différentes constantes du modèle de pseudo second ordre à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation R^2 dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.4: Valeurs des constantes et des coefficients de corrélation du pseudo-second ordre :

Masse (g)	Paramètres Cinétiques	B. B	B. C	B (C+T)	B. T	B. S
0,015	K_2 (g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	0.044	0.013	0.018	0.052	0.111
	Q_{exp}	61.63	61.94	64.61	63.97	60.34
	Q_{calcul}	61.73	62.11	65.36	63.29	58.82
	R^2	0,9999	0,9979	0,9995	0,9997	0,9997
0,020	K_2 (g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	0.039	0.029	0.026	0.084	0.066
	Q_{exp}	46.88	46.57	39.16	46.16	47.96
	Q_{calcul}	46.73	46.95	39.37	46.08	47.62
	R^2	0,9988	0,9996	0,9991	0,9999	0,9995
0.025	K_2 (g. mg ⁻¹ . min ⁻¹)	0.236	0.083	0.012	0.161	0.439
	Q_{exp}	45.08	36.65	34.97	36.84	35.94
	Q_{calcul}	43.86	36.36	33.90	36.36	35.59
	R^2	0,9994	0,9995	0,9882	0,9997	0,9999

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 bentonites étudiées, contrairement, aux résultats trouvés dans le cas de pseudo premier ordre et ceci pour toutes les masses donc on peut conclure que l'adsorption du BM sur les bentonites suit une cinétique du pseudo-second ordre [20, 24 ,25].

Contrairement au pseudo premier ordre, 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.

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 [20].

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) sur une bentonite brute et d'autres traitées.

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 10 et 30 minutes pour des masses allant de 0,015 g à 0,025 g pour toutes les bentonites ; avec des quantités adsorbées à l'équilibre allant de 60 mg. g⁻¹ à 65mg. g⁻¹
- 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 bentonites,
- Le modèle de pseudo-premier ordre n'ajuste pas la cinétique d'adsorption de BM sur les cinq bentonites, car les coefficients de régression linéaire R² 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 régression linéaire R² > 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 bentonites par les différentes techniques de caractérisation notamment leurs surfaces spécifiques,
- Utiliser d'autres adsorbats (colorants, métaux lourds ou composés organiques),
- Etudier l'influence des autres paramètres, tels que : pH, force ionique, vitesse d'agitation...etc.

Références bibliographiques

[1] : **C. Meziti**, Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2016.

[2] : **N. Nait Merzoug**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras, 2014.

[3] : **M. Djebbar**, Argile de Maghnia : Purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2014.

[4] : **S. Guesmia**, L'adsorption des colorants bleu de méthylène et chrome III sur la bentonite, Mémoire de master, Université de Biskra, 2015.

[5]: **Z. Boubreka et al**, Sorption study of acid dye from an aqueous solution using modified clays, Journal of Hazardous Materials, 2005, pp117-124.

[6] : **O. Bouras**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.

[7] : **D. Rouached, I. Adassen**, Traitement et caractérisation de l'argile et adsorption des produits polluants pharmaceutiques, Mémoire de master, Université de Mascara, 2016

[8] : **Y. Kehila et al**, Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED), Université de Mostaganem, 2006.

[9] : **N. Bougdah**, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de magister, Université de Skikda, 2007.

[10] : **F. Bouazza**, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2012.

[11] : **L. Youcef, S. Achour**, Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite, Mémoire de master, Université de Biskra, 2004.

[12] : **A. Madani**, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et bentonite), Mémoire de master Université de Biskra, 2014.

[13] : **N. Oubagha**, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2011.

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

[15] : **F. Ayari et al**, Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée, Thèse de doctorat, Université de Tunisi 2004.

[16] : **A. Abdessemed**, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieux aqueux, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2009.

[17] **A. Boulal, M. Bouachma**, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de master, Université d'Oran, 2014.

[18] : **S. Dube**, Modifications hydrodynamiques des métaux lourds dans un sol hétérogène présentant une contamination résiduelle en NAPL : Étude sur la contamination mixte des sols, Thèse de doctorat, Université Laval-Québec, Canada, 2001.

[19] : **M. Slasli**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.

[20] : **N Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université d'Agadir, 2008.

[21]: **Q. Fu, et al**, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of the toxins of *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* by clay minerals, journal of Applied Surface Science, Ed Elsevier, 2009, pp 4551- 4557, China.

[22] : **S. Bouacherine**, Elimination des polluants par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Mémoire de magister, Université de Souk Ahras, 2013.

[23] : **Z. Bekkouche**, Récupération des métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb, Mémoire de magister, Université d'Oran, 2006.

[24] : **S. Bouzid**, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Mémoire de master, Université d'Oran, 2015.

[25] : **F. Al Mardini**, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.

ملخص:

يهدف دراسة امتزاز أزرق ميثيلين على مختلف البنتونيت، تم إجراء اختبارات امتزاز. تم إجراء تحليل أزرق الميثيلين الممتز بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية، أجريت التجارب بتركيز أولي 10 ملغ/ل. قام الجزء الأول بدراسة حركية الامتزاز. وقد أظهرت أن التوازن قد يكون ما بين 15 و30 دقيقة للكتلة ما بين 0.015 مغ و 0.025 مغ. الجزء الثاني مخصص لنماذج الإمتزاز الحركي: (شبه النموذج اول وشبه النموذج الثاني) النتائج المتحصل عليها تبين أن حركية امتزاز الملون على البانتونيت موصوفة بشكل جيد بالنموذج الثاني ولا يبدو نموذج الاول كافيا. يشار إلى أن الإمتزاز يختلف عكسيا مع تطور الكتلة

الكلمات المفتاحية: أزرق الميثيلين، البنتونيت، الامتزاز، حركية، النماذج الحركية.

Résumé

Dans le but d'étudier l'adsorption de BM sur les différentes bentonites, des essais d'adsorption en batch ont été réalisés. L'analyse de BM adsorbé a été faite par UV-visible. Les expérimentations ont été effectuées avec une concentration initiale égale à 10 mg. L⁻¹. La première partie de cette étude, a porté sur les cinétiques d'adsorption. Elle a montré que l'équilibre est atteint entre 15 et 30 minutes pour des masses comprises entre 0,015 g et 0,025g. La seconde partie est consacrée aux modèles cinétiques d'adsorption : (pseudo premier ordre et pseudo second ordre), l'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du colorant sur les bentonites est bien décrite par le modèle du second ordre et le modèle de pseudo-ordre 1 ne semble pas adéquat. On remarque que l'adsorption est inversement proportionnelle à l'évolution de la masse.

Mots clés : Bleu de méthylène, Bentonite, adsorption, cinétique, modèles cinétiques.

Abstract

In order to study the adsorption of BM on the various bentonites, batch adsorption tests were carried out. The adsorbed BM analysis was done by UV-visible. The experiments were carried out with an initial concentration of 10 mg. L⁻¹. The first part of this study focused on adsorption kinetics. It showed that equilibrium is reached between 15 and 30 minutes for masses between 0.015 g and 0.025 g. The second part is devoted to kinetic adsorption models: (pseudo first order and pseudo second order), all the results obtained show that the adsorption kinetics of the dye on the bentonites is well described by the second order model and the pseudo first order model does not seem adequate. It is noted that the adsorption is inversely proportional to the evolution of the mass.

Keywords: Methylene blue, bentonite, adsorption, kinetics, kinetic models.