



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



**Université Amar Thelidji - Laghouat**

**FACULTÉ : TECHNOLOGIE**

**DÉPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

## **MÉMOIRE DE MASTER**

**Présenté par : BOUGLIMINA Nesrine et BIRANE Menal**

**DOMAINE : Sciences et Technologies**

**FILIÈRE : Génie des Procédés**

**OPTION : Génie Chimique**

### **Thème**

**ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE SUR  
BENTONITE MODIFIÉE.**

#### **Jury de soutenance :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>
Mme. BOUARAR Fahima	MCB	Président
Mme. BELHADJ Soraya	MCB	Examineur
Mr. TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur

**Promotion : 2021**

# *Dédicace*

*Du profond de mon cœur Je dédie ce modeste travail ...*

*À ma chère mère et à mon chère père qui  
m'ont soutenu et encouragé dans  
les moments les plus difficiles.  
et à mes sœurs pour leur patience et leur affection...  
À le mari de ma sœur, Mohamed  
À ma binôme Nesrine*



*menal*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail ...*

*À ma chère mère et à mon père*

*Et à celui qui m'a toujours aidé et soutenu, à celui qui  
a partagé avec moi mes souffrances et mes réussites,*

*ma sœur Gaouta*



*Nessrine*

# *Remerciement*

En tout premier lieu, nous remercions le DIEU, tout puissant, de nous avoir nous donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail expérimental est réalisé au laboratoire pédagogique du département de génie des procédés de l'Université Amar Thelidji de LAGHOUAT.

Tout d'abord nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur Monsieur **TAOUTI Mohamed Benabdallah** d'avoir accepté de nous encadrer tout au long de notre travail, nous sommes très reconnaissantes pour son aide, son soutien, sa disponibilité et sa modestie.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Madame **BELHADJ Souraya**, d'avoir nous honorés en acceptant d'examiner ce modeste travail et à Madame **BOUARARE Fahima** d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons aussi à remercier Les membres du laboratoire pédagogique du département et plus particulièrement

- **GUEDDOUDA Madjida, HASSAN Asma, BOUZAR Nacira, GUEDDOUDA Anfel,**

Nous adressons nos sincères remerciements à

- Mr **BOUCHMAL Noureddine** d'avoir nous effectué les analyses DRX
- Pr. **SAIDAT Boubakeur** pour les analyses FTIR

En définitive, merci à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail, de près ou de loin.

# Sommaire

---

<b>Sommaire</b>	<b>1</b>
<b>Liste Des abréviations</b>	<b>1</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>1</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>1</b>

<b>Introduction général</b>	<b>1</b>
-----------------------------	----------

## Chapitre I : Partie Théorique

I.1 Structure minéralogique des argiles	3
I.1.1 Introduction	3
I.1.2 Minéraux argileux	3
I.1.2.1 Couche du tétraèdre de silice	4
I.1.2.2 Couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium	4
I.2 Classification des minéraux argileux	5
I.2.1 Minéraux à 7Å de type 1/1	5
I.2.2 Minéraux à 10 Å de type 2/1	6
I.2.3 Minéraux à 14 Å de type 2/1/1	7
I.3 Propriétés physicochimiques des argiles	7
I.3.1 surface spécifique	7
I.3.2 Capacités d'Echange Cationique	8
I.3.3 Acidité	8
I.4 Phénomène d'adsorption	9
I.4.1 Définition	9
I.4.2 Classification des isothermes d'adsorption	9
I.4.3 Modèle d'adsorption	11
I.4.3.1 Modèle de Langmuir	11
I.4.3.2 Modèle de Freundlich	12
I.4.4 Modèles cinétiques	13

I.4.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Equation de Lagergren)	13
I.4.4.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre	14

## Chapitre II : Partie Expérimental

1 Introduction	15
II.2 Produits et matériels utilisés	15
II.2.1 Produits chimiques utilisés	15
II.2.2 Matériels utilisés	15
II.3 Préparations et traitements des argiles	16
II.3.1. Définition de l'échantillon	16
II.3.2 Préparation des échantillons	16
II.3.3 Traitement des argiles	16
II.3.3.1. Purification des matériaux bruts	16
II.3.3.2. Activation chimique de la bentonite	17
II.3.3.3. Activation thermique de la bentonite	17
II.4. caractérisation physico-chimiques des bentonites	18
II.4.1. Détermination du pH	18
II.4.2. Taux d'humidité	18
II. 4. 3. Indice de gonflement	19
II.5. Analyses spectrales	19
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)	19
II.5.2. Spectroscopie infrarouge	21
II.5.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption U.V- visible	22
II.5.4. Analyse et mesure de surface spécifique par BET	23
II.6 Adsorption du Bleu de méthylène (BM) sur les différentes bentonites	24
II.6.1 Effet de la masse	24
II.6 .2 Effet du pH sur l'adsorption	25
II.6.3 Cinétique d'adsorption	25

## Chapitre III : Résultats Et Discussions

III. 1. Introduction	26
III.2.Caractéristiques physico-chimiques des bentonites utilisées	26
III.3. . Caractérisations des différentes bentonites	26
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	26
III.3.2. Spectroscopie FTIR	30
III.3.3. Détermination des surfaces spécifiques par BET	31
III.4 Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonites	32
III.4.1. Analyse par spectrophotométrie l'adsorption UV - Visible	32
III.4.2. Effet de la nature de la bentonite sur l'adsorption	33
III.4.3. Effet de la masse de la bentonite sur l'adsorption	34
III.4.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption	35
III.5. Etude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite	36
III.5.1. Introduction	36
III.5.2. Modèles cinétiques	37
III.5.2.1. Pseudo premier ordre PPO (Lagergen)	38
III.5.2.2. Pseudo second ordre PPO (Blanchard)	38
<b>Conclusion</b>	<b>40</b>
<b>Référence bibliographique</b>	
<b>Résumé</b>	

## *Liste Des abréviations*

**BC** : Bentonite Chimique

**BM** : Bleu De Méthylène

**BP** : Bentonite purifiée

**BT** : Bentonite Thermique

**C<sub>e</sub>** : Concentration Du Soluté Dans La Phase Liquide À L'équilibre ( $\text{Mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

**C<sub>0</sub>** : Concentration Initiale Du Soluté ( $\text{Mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

**H%** : Taux D'humidité (%)

**IG** : Indice De Gonflement

**K<sub>f</sub>** : Constante De Freundlich

**k<sub>1</sub>** : Constante De Vitesse D'adsorption Du Pseudo Premier Ordre ( $\text{Min}^{-1}$ )

**k<sub>2</sub>** : Constante De Vitesse D'adsorption Du Pseudo Second Ordre ( $\text{G} \cdot \text{Mg}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$ )

**M** : Masse De L'adsorbant (G)

**PPO** : Pseudo-Premier-Ordre

**PPS** : Pseudo-Second-Ordre

**q<sub>e</sub>** : Quantité De L'adsorbât À L'équilibre, Par Gramme D'adsorbant ( $\text{Mg} \cdot \text{G}^{-1}$ )

**q<sub>e,cal</sub>** : Capacité D'adsorption À L'équilibre Calculée ( $\text{Mg} \cdot \text{G}^{-1}$ )

**q<sub>e,exp</sub>** : Capacité D'adsorption L'équilibre Expérimentale ( $\text{Mg} \cdot \text{G}^{-1}$ )

**q<sub>m</sub>** : Capacité Maximale (Ultime) De L'adsorbant ( $\text{Mg} \cdot \text{G}^{-1}$ )

**R%** : Rendement D'élimination (%)

**R<sup>2</sup>** : Coefficient De Corrélation Des Régressions Linéaires

**T** : Température Absolue (K)

**T** : Temps De Contact (Min)

**V** : Volume De La Solution (L)

**V<sub>g</sub>** : Volume De Gonflement (ml)

# Liste Des Figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1:</b> Représentation schématique de l'empilement des feuillets	4
<b>Figure I.2 :</b> Représentation des tétraèdres et des octaèdres	5
<b>Figure I.3 :</b> Représentation des empilements d'un minéral de type TO	6
<b>Figure I.4 :</b> Représentation des empilements d'un minéral de type TOT	6
<b>Figure I.5 :</b> Représentation des empilements d'un minéral de type TOTO	7
<b>Figure I.6 :</b> Allures des isothermes d'adsorption	11

## Chapitre II

<b>Figure II.1 :</b> condition de la diffraction	20
<b>Figure II.2 :</b> Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques	20
<b>Figure II.3 :</b> Diffractomètre PANalytical EMPYREAN	21
<b>Figure II.4:</b> Spectromètre FTIR JASCO4200	22
<b>Figure II.5 :</b> Appareil d'analyse de la surface spécifique « micromeritics ASAP2020 Plus »	23
<b>Figure II.6 :</b> Schéma descriptif de l'adsorption de BM en réacteur discontinu	24

## Chapitre III

<b>Figure III.1 :</b> Diffractogramme DRX de la bentonite purifiée	27
<b>Figure III.2 :</b> Diffractogrammes DRX des différentes bentonites	28
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogramme DRX des différentes bentonites (Zoom dans la zone $2\theta = 26^\circ - 27^\circ$ )	29
<b>Figure III.4 :</b> spectre FTIR de la bentonite purifiée	30
<b>Figure III.5 :</b> Spectre FTIR des différentes bentonites	31
<b>Figure III.6 :</b> Courbe d'étalonnage d'absorption du bleu de méthylène dans l'UV-visible	33

<b>Figure III.7 : Effet de la nature de bentonite sur l'adsorption</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.8 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption</b>	<b>35</b>
<b>Figure III.9 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption</b>	<b>36</b>
<b>Figure III.10 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite acidifiée</b>	<b>37</b>
<b>Figure III.11 : Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre</b>	<b>38</b>
<b>Figure III.12 : Représentation graphique du modèle pseudo second ordre</b>	<b>39</b>

## Liste Des Tableaux

### **Chapitre I**

<b>Tableau I.1</b> : Surface spécifique de quelques minéraux argileux	<b>8</b>
<b>Tableau I.2</b> : Capacité d'échange cationique de quelques argiles	<b>8</b>

### **Chapitre III**

<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques des différentes bentonites	<b>26</b>
<b>Tableau III.2</b> : Surfaces spécifiques des différentes bentonites	<b>32</b>
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs cinétiques selon les deux modèles PPO et PSO	<b>39</b>

# Introduction générale

# **Introduction Générale**

---

L'évolution de l'humanité et le développement de la science et de la technologie entraînent un désordre environnemental dû à l'utilisation intensive des produits chimiques et notamment les colorants dans les différents domaines industriels (textiles, tannerie, impression.....). Aujourd'hui, il existe des milliers de colorants ayant des structures chimiques diverses, Ces colorants sont des substances toxiques et persistantes dans l'environnement et même pour les organismes vivants .

Les industries choisissent l'utilisation des colorants synthétiques selon un certain nombre de critères tels que les résistances à l'abrasion, la stabilité photocatalytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique, afin d'améliorer la qualité et la durée de vie de ces substance chimiques. Ces caractéristiques persistantes des colorants synthétiques rendent leur biodégradabilité difficile dans l'environnement et présente des risques importants pour la santé humaine et l'écosystème aquatique. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants. Ces colorants sont évacués avec les influents liquides qui sont-la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique et sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique .

Le bleu de méthylène est parmi les colorants cationiques les plus couramment utilisés dans la teinture du coton, du bois, de la soie et du papier, etc. C'est l'un des colorants synthétique qui peuvent affecter négativement la photosynthèse. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux [1].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer ces effluents telles que la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, échange d'ions et l'adsorption [2]. La technique de l'adsorption qui est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique au choix, très efficace et simple dans son utilisation. Cependant, son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, notablement en ce qui concerne sa disponibilité, son coût et sa régénération [3].

Ces dernières décennies, différents adsorbants ont été utilisés pour l'élimination des colorants, avec de bons rendements d'élimination comme les argiles qui sont de nouveaux adsorbants, développés pour la protection de l'environnement et présentent un grand intérêt en raison de leur efficacité, leur coût accessible et leur abondance [1].

## **Introduction Générale**

---

Notre travail s'inscrit dans ce même cadre, il consiste à mettre au point une technique de décoloration des eaux peu coûteuse, en utilisant une argile comme agent adsorbant. Notre choix a porté sur la bentonite qui trouve en abondance en Algérie, qui est efficace et plus économique.

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique d'une part sur la structure minéralogique des argiles et le phénomène d'adsorption d'autre part.

Dans le second chapitre, nous présentons tout d'abord les différents protocoles d'élaboration des différentes bentonites ainsi que les techniques de leurs caractérisations, puis l'étude expérimentale de l'adsorption du bleu de méthylène sur ces bentonites en étudiant l'influence de certains paramètres tels que la nature de la bentonite, la masse et le pH.

Le dernier chapitre est consacré à l'interprétation, la discussion et l'analyse des différents résultats obtenus. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et certaines perspectives.

# Chapitre I

## Partie Théorique

# **Chapitre I : Partie théorique**

---

## **I.1 Structure minéralogique des argiles**

### **I.1.1 Introduction**

Depuis très longtemps, les argiles existent sur notre planète et sont utilisées pour divers besoins de l'homme. L'évolution scientifique et technique, les progrès technologiques et sociaux qui en découlent ont engendré un essor économique qui nécessite une utilisation de grandes quantités d'argile. Ceci a suscité de nombreux travaux afin de développer l'efficacité des matières premières argileuses et étudier leur éventuelle application industrielle. Actuellement l'argile est utilisée soit telle quelle (à l'état brut ou naturel), soit après avoir subi un traitement. Les divers traitements sont entre autres le pontage et l'activation [4].

### **I.1.2 Minéraux argileux**

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [5].

Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium). Comme le sont également les zéolites et sont classés en fonction de leur structure microscopique obtenue par diffraction de rayons X [5].

La figure I.1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue :

- Les plans : sont constitués par les atomes.
- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace inter foliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés.)
- Le cristal : résulte de l'empilement de plusieurs couches [5]:

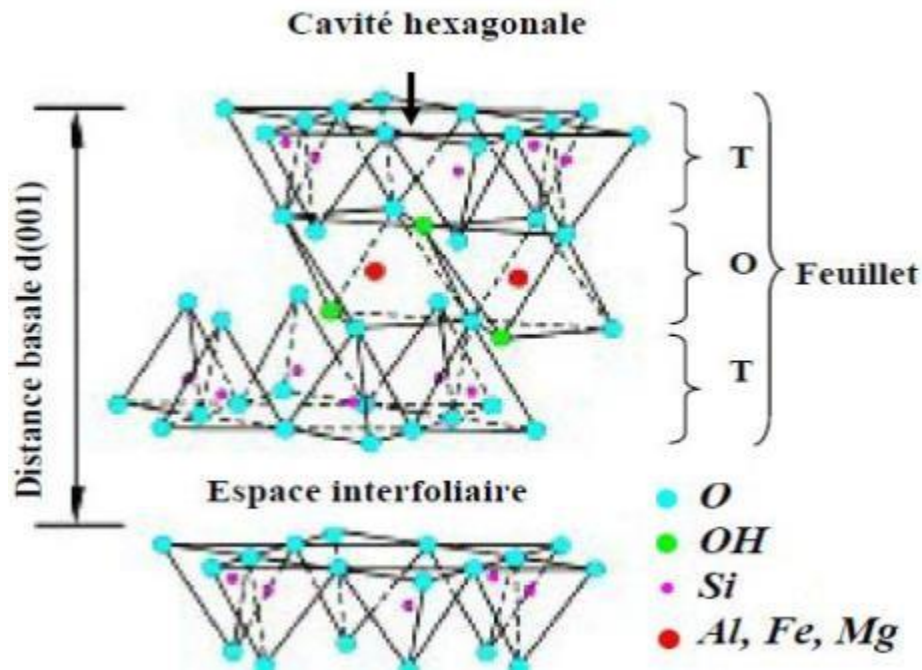


Figure I.1: Représentation schématique de l'empilement des feuillets [5].

### I.1.2.1 Couche du tétraèdre de silice

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice ( $S^{+4}$ ) qui est entouré par 4 ions d'oxygène ( $O^{-2}$ ) (Figure I.2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique [6].

### I.1.2.2 Couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium

Dans l'élément octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium ( $Al^{+3}$ ), soit un ion de magnésium ( $Mg^{+2}$ ). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde ( $OH^{-}$ ) (Figure I.2). Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel ( $OH^{-}$ ) est partagé entre 3 unités octaédriques [6].

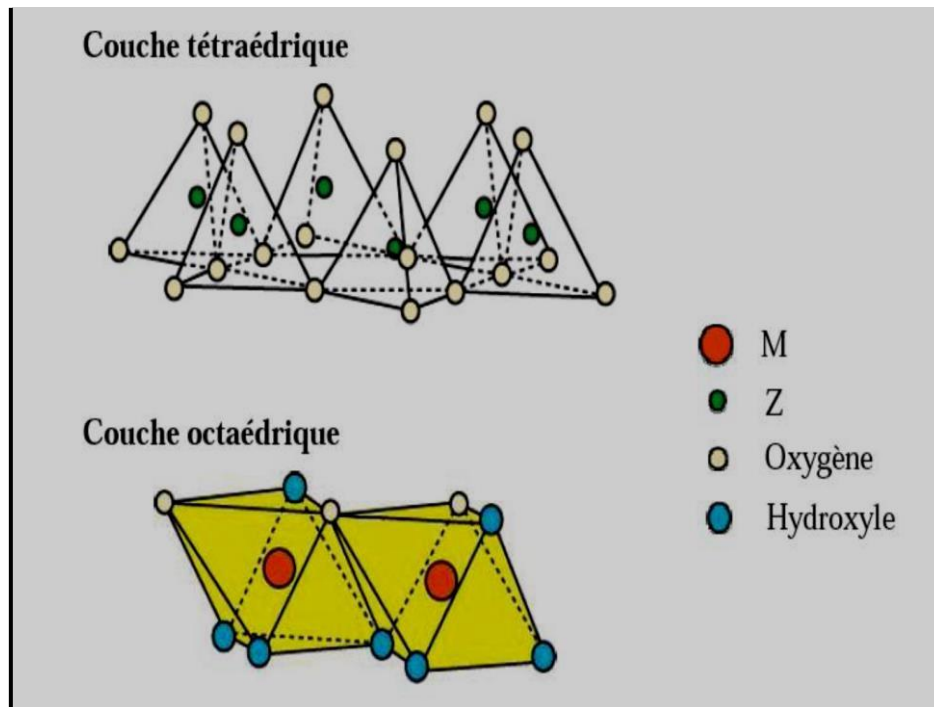


Figure I.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [7].

### I.2 Classification des minéraux argileux

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIEA) varie avec les données structurales.

#### I.2.1 Minéraux à 7 Å de type 1/1

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, l'exemple le plus cité est la kaolinite, de formule :  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_4(\text{OH})_8$ . C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1 [8].

Dans cette structure, les liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (Figure I.3). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [5].

## Chapitre I : Partie théorique

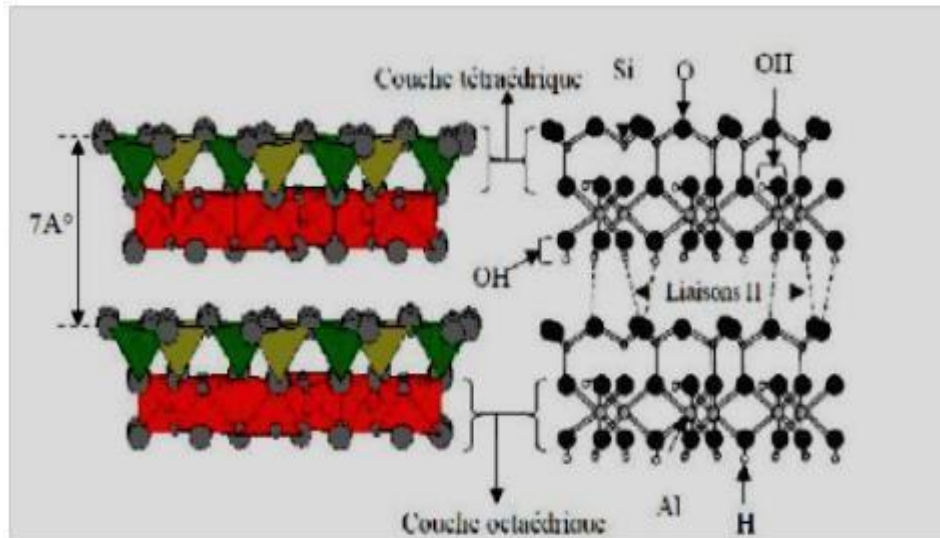


Figure I.3 : Représentation des empilements d'un minéral de type TO [5].

### I.2.2 Minéraux à 10 Å de type 2/1

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (figure I.4).. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. l'exemple le plus cité est la montmorillonite. La montmorillonite est connue sous le nom commercial de bentonite. C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 2 /1.

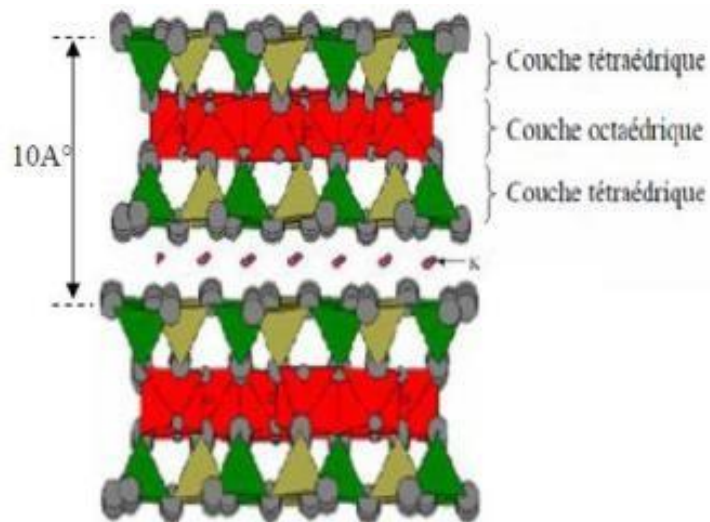


Figure I.4 : Représentation des empilements d'un minéral de type TOT [5].

# Chapitre I : Partie théorique

## I.2.3 Minéraux à $14 \text{ \AA}$ de type 2/1/1

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédrique interfolaires. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (Figure I.5) [5]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ  $14 \text{ \AA}$ , à ce type correspond le groupe du chlorite [8].

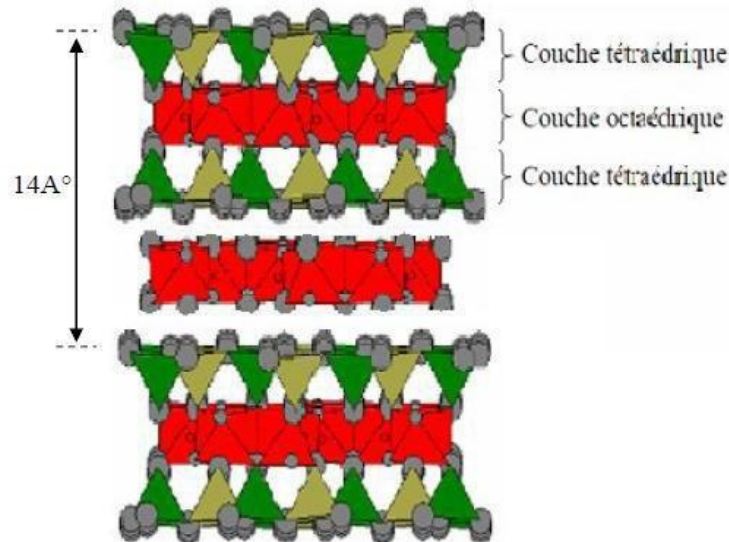


Figure I.5 : Représentation des empilements d'un minéral de type TOTO [5].

## I.3 Propriétés physicochimiques des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [9]. Parmi les propriétés importantes des argiles, on peut citer :

### I.3.1 surface spécifique

Le tableau I.1 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

## Chapitre I : Partie théorique

---

Tableau I.1 : Surface spécifique de quelques minéraux argileux [10].

Argile	Surface interne (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface externe (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface Totale (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>Kaolinite</b>	0	10-30	<b>10-30</b>
<b>Illite</b>	20-55	80-120	<b>100-175</b>
<b>Smectites</b>	600-700	100	<b>700-800</b>
<b>Vermiculite</b>	700	40-70	<b>760</b>
<b>Montmorillonite</b>	<b>750-800</b>	<b>80</b>	<b>880</b>

### I.3.2 Capacités d'Echange Cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale [11]. Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau I.2 [10].

Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique de quelques argiles [10].

Argile	C.E.C (miliéquivalent/100g)
<b>Kaolinite</b>	5-15
<b>Illite</b>	10-40
<b>Smectites</b>	80-150
<b>Vermiculite</b>	100-150
<b>Montmorillonite</b>	50-150

### I.3.3 Acidité

L'acidité d'une argile est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. L'acidité provient soit de la présence de protons dans l'espace inter foliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des

# **Chapitre I : Partie théorique**

---

molécules d'eau d'hydrations entourant les cations de compensations. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisée, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés [12].

## **I.4 Phénomène d'adsorption**

### **I.4.1 Définition**

L'adsorption est la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules organiques ou minérales d'une phase liquide ou gazeuse [13]. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du solide à laquelle la molécule a tendance à se lier avec une énergie de liaison [14].

### **I.4.2 Classification des isothermes d'adsorption**

Brun Auer, Deming et Teller [15] ont défini cinq principaux types d'isotherme auxquelles se sont ajoutées trois autres proposés par JVanovic [16], qui s'est fondé sur les résultats proposés par Pierce [17], Young et Letort [18]. L'allure des isothermes est présentée sur la (Figure I.6).

#### **➤ Isotherme de type I**

Elle correspond aux matériaux microporeux avec la formation d'une ou deux mono couches moléculaires. Ce nombre limité est dû à l'effet de l'encombrement stérique de soluté [13]. L'isotherme est caractérisée par un pallier de saturation. L'isotherme est rencontrée aussi bien en physisorption qu'en Chimisorption [19].

#### **➤ Isotherme de type II**

On la rencontre également dans les solides micros poreux et caractérise les fortes interactions adsorbat- adsorbant. Le point d'inflexion qu'elle présente indique que la première couche est saturée, la poly-couche représentée alors par la deuxième branche commence à se former au fur et à mesure que la pression relative augmente [13].

#### **➤ Isotherme de type III**

Cette isotherme correspond aux matériaux microporeux avec une faible interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant mais cette interaction est suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface. Elle indique la formation de couche poly moléculaire dès le début de l'adsorption et avant la formation d'une couche mono moléculaire complète. Ce

## **Chapitre I : Partie théorique**

---

comportement est du au fait que les interactions adsorbat-adsorbât plus fortes que les interactions adsorbat-adsorbant [13].

### ➤ **Isotherme de type IV**

Cette isotherme est analogue à l'isotherme de type II. Lorsque la couche poly moléculaire se forme, nous assistons à partir d'un certain nombre de couches formées à une condensation capillaire dans le pore du solide d'où l'application d'une hystérésis lors de la désorption [13].

### ➤ **Isotherme de type V**

Celle-ci est analogue à l'isotherme de type III, avec apparition d'une condensation capillaire entraînant une hystérésis [13].

### ➤ **Isotherme de type VI**

Observée lors de l'adsorption de l'eau sur du charbon. Elle est caractérisée par une portion initiale convexe qui devient concave à pression moyenne, et redevient convexe, quand  $P/P_0$  tend vers 1. Elle représente l'adsorption sur une surface très active [13].

### ➤ **Isotherme de type VII**

Représentée sous forme linéaire apparente lorsque la quantité fixée est faible [13].

### ➤ **Isotherme de type VIII**

Elle représente le phénomène de condensation sur la surface d'un solide. Elle est souvent rencontrée dans les solides de structure lamellaire. Les paliers en marche correspondent à la formation de couche mono-moléculaire successive sur la surface du solide [19].

# Chapitre I : Partie théorique

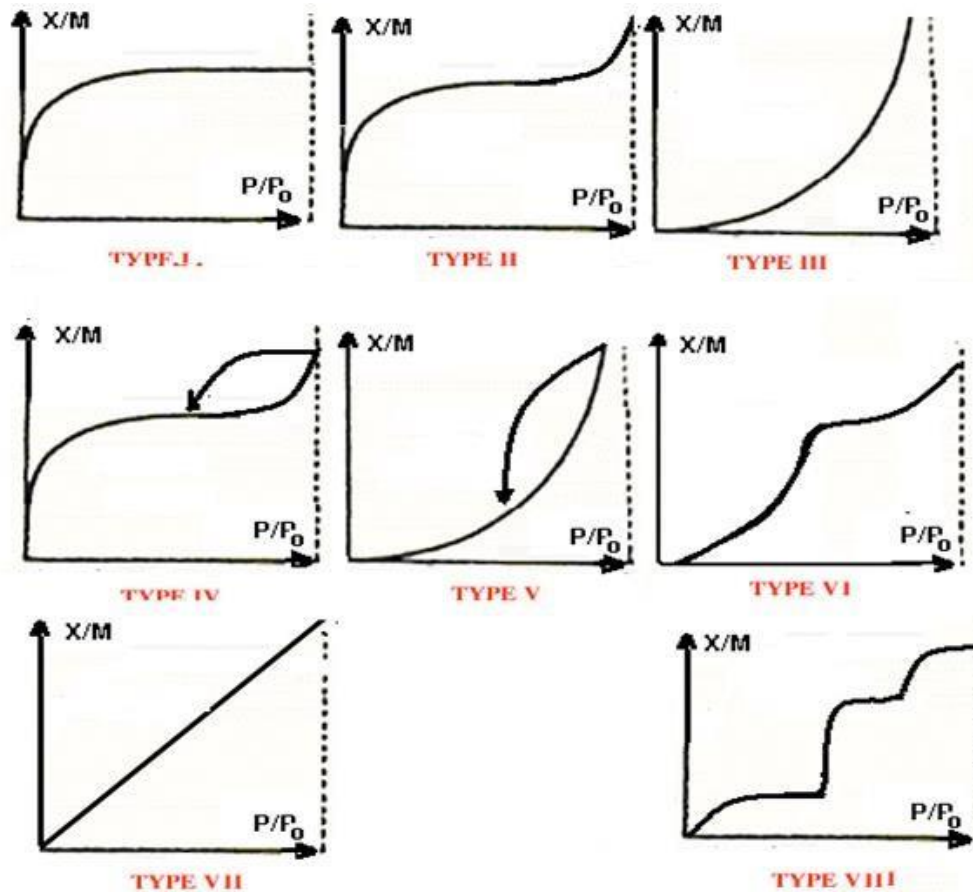


Figure I.6 : Allures des isothermes d'adsorption [13].

## I.4.3 Modèle d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont principalement définis par les modèles de Langmuir et de Freundlich.

### I.4.3.1 Modèle de Langmuir [20]

Le modèle de Langmuir qui décrit un mode d'adsorption en monocouche selon l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots\dots\dots (I.1)$$

Où :

## Chapitre I : Partie théorique

---

$q_e$  : Quantité adsorbée de soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ). (Elle dépend de l'énergie libre d'adsorption)

Le modèle suppose une distribution homogène des sites d'adsorption énergiquement équivalents et sans interactions mutuelle entre les espèces adsorbées. Pour des faibles concentrations en soluté à l'équilibre ( $\ll 1$ ), la fraction adsorbé est directement proportionnelle à la fraction libre, l'expression de Langmuir est présentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \dots\dots\dots(\text{I.2})$$

Dans le cas de forte concentration en soluté à l'équilibre ( $\gg 1$ ),  $q_e$  tend vers la capacité maximale  $q_m$ . L'équilibre de Langmuir est donné par la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_m} \dots\dots\dots(\text{I.3})$$

Le tracé de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  permet de déterminer la valeur de  $q_m$  à partir de la pente, et  $K_L$  à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.

### I.4.3.2 Modèle de Freundlich [21]

Le modèle de Freundlich postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ce modèle est décrit par la formule suivante :

## Chapitre I : Partie théorique

---

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(I.4)$$

Où :

$q_e$  : Quantité adsorbée de soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

$K_F$  : Constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich, quantité adsorbée pour une concentration unitaire en soluté dans la solution à l'équilibre (dm<sup>3</sup>/g).

$\frac{1}{n}$  : Paramètre énergétique de Freundlich, relatif à l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich s'écrit :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \dots\dots\dots(I.5)$$

La détermination de la valeur de (constante de non – linéaire de Freundlich), permet d'estimer l'efficacité de l'isotherme d'adsorption, ainsi l'adsorption est dite chimique (n>1), linéaire (n=1) physique est favorable (n<1).

### I.4.4 Modèles cinétiques

L'étude cinétique permet de déterminer la durée de contact nécessaire à une fixation maximal du soluté sur le substrat solide utilise de calculer l'ordre global de la cinétique d'adsorption, et d'examiner également les mécanismes qui interviennent [22].

#### I.4.4.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Equation de Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être d'écrit par l'équation de Lagergren de forme linéaire suivante :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 \cdot t \dots\dots\dots(I.6)$$

## Chapitre I : Partie théorique

---

Où :

$q_e$  : Quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : Quantité adsorbée du soluté au temps (mg/g).

$K_1$  : Constante de proportionnalité de la cinétique du pseudo premier ordre (mn<sup>-1</sup>).

$t$  : Temps de contact (mn).

Le tracé des points  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente  $K_1$

### I.4.4.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre peut être exprimé par une équation de forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot K_2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \dots\dots\dots(1.7)$$

Où :

$K_2$  : Constante de proportionnalité de la cinétique du pseudo premier ordre (g/mg.mn).

$H$  : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g.mn), où  $H = q_e^2 \cdot K_2$

Le trace des points  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  présente une droite de pente  $\frac{1}{q_e}$  et d'ordonnée à

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

# Chapitre II

## Partie expérimental

# **Chapitre II : Partie expérimentale**

---

## **II.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons essayer de valoriser une variété de matériau argileux algérien qui est la bentonite. Pour cela, nous allons présenter les différentes étapes utilisées pour caractériser notre argile à savoir :

- Préparation des échantillons,
- Analyses physico chimiques,
- Caractérisation spectroscopique par Infra Rouge à Transformé de Fourier « FTIR »,
- Caractérisation structurale par Diffraction des Rayons X « DRX »
- Analyse de la surface spécifique par « BET »,
- Et enfin, test d'adsorption du bleu de méthylène.

## **II.2 Produits et matériels utilisés**

### **II.2.1 Produits chimiques utilisés**

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

- Acide chlorhydrique,
- Acide sulfurique concentré 96%
- Argile brute «Meghnia»
- Bleu de méthylène (BM),
- Chlorure de baryum,
- Eau distillée,
- Hydroxyde de sodium,
- Nitrate d'argent,

### **II.2.2 Matériels utilisés**

- Agitateurs magnétiques,
- Balances électronique,
- Centrifugeuse,
- Etuve,
- Mortier,
- pH-mètre
- Spectromètre Infrarouge de type JASKO (Au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux),

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

---

- Spectrophotomètre UV-Visible de type OPTIZEN 2120UV (Au niveau du département de Génie des Procédés).
- Diffractomètre des rayons X DRX (au niveau du laboratoire pédagogique de physique).

### **II.3 Préparations et traitements des argiles**

#### **II.3.1. Définition de l'échantillon**

La bentonite utilisée dans cette étude provenant d'un gisement du nord-ouest de la région de Maghnia fournie par l'entreprise Nationale des produits Miniers Non Ferreux (ENOF), située à El Harrach- Alger. Celle-ci souvent utilisée comme échantillon de référence dans les études se rapportant aux montmorillonites.

#### **II.3.2 Préparation des échantillons**

Les échantillons prélevés ont subi les opérations unitaires préliminaires suivantes :

- Concassage des roches des argiles en morceaux par un mortier,
- Séchage dans l'étuve pendant 24h à la température:  $T= 65^{\circ}\text{C}$ ,
- Broyage des morceaux des argiles dans le broyeur à boulets.

#### **II.3.3 Traitement des argiles**

##### **II.3.3.1. Purification des matériaux bruts**

La purification des argiles brutes consiste à débarrasser de la matière organique, avoir des fractions granulométriques bien définies. Ce procédé est réalisé en suivant les démarches suivantes :

##### **a. Sodification de bentonite brute**

Une quantité est dispersée dans de l'eau distillée, le mélange est porté à agitation pendant 8 heures pour homogénéiser la solution, à la 7<sup>ème</sup> heure d'agitation, 5% d'une solution de **NaCl** (1N) est ajouté pour permettre une décantation rapide.

A la fin de l'agitation, on obtient une solution colloïdale qu'on verse dans des éprouvettes de 2 L et on laisse reposer pendant une nuit, ce qui permet un gonflement des feuillets de bentonite. On transvase la solution dans 2 fioles et on ajoute à chacune 250 ml de **NaCl** (1N) puis on poursuit l'agitation pendant 8 heures et on laisse décantation, on remarque l'apparition d'un liquide surnageant. Ce dernier va être pipeté puis remplacé par une solution de **NaCl**. On répète cette opération de sodification 5 fois. Cette répétition permet

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

---

d'assurer un échange ionique complet des cations échangeables dans la bentonite et que cette dernière est bien sodifiée.

### **b. Lavage de la bentonite sodique**

Après avoir achevé l'étape de sodification, on passe au lavage afin d'éliminer l'excès de  $\text{NaCl}$ . Pour cette étape, le surnageant est remplacé par de l'eau distillée. Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures, puis soumis à une décantation. L'application est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

### **c. Extraction de la fraction montmorillonite**

A ce stade, les particules sont complètement dispersées et difficiles à séparer du surnageant du fait que la suspension ne décante plus, pour cette raison, ces suspensions sont mises dans des éprouvettes de 2L gardées à température ambiante. 8 heures après introduction dans les éprouvettes, la fraction montmorillonite dont la taille des particules est inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est obtenue par aspiration des 10 premiers cm, à l'aide d'une pipette. Après chaque prélèvement, on complète le volume de la fraction restante de la suspension par l'eau distillée et on agite pendant 30 minutes. On laisse la suspension au repos de nouveau pendant 8 heures et on répète l'opération jusqu'à ce que la suspension en profondeur de 10 cm devienne limpide.

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à une concentration des sels dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile, donc, nous procédons à une séparation par centrifugation et la montmorillonite récupérée est séchée à  $80^\circ\text{C}$  puis broyée et tamisée. [1]

### **II.3.3.2. Activation chimique de la bentonite**

Dans le but d'activer chimiquement notre échantillon, nous avons procédé à son attaque par l'acide sulfurique à une concentration de 5 N. Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, une on introduit la solution acide préparée et une masse de la bentonite. La suspension est maintenue sous agitation durant 2 heures à une température de  $98^\circ\text{C}$  que l'on maintient constante durant tout le processus, au moyen d'un bain-marie. Le produit obtenu est filtré, à l'eau chaude jusqu'au test négatif de  $\text{BaCl}_2$  (disparition totale des sulfates). Enfin l'échantillon traité est séché à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$  pendant 48 heures, broyé puis conservé à l'abri de l'humidité jusqu'au moment de l'utilisation [1].

### **II.3.3.3. Activation thermique de la bentonite**

L'activation thermique est une méthode physique de traitement qui entraîne la perte de la totalité ou d'une proportion substantielle d'eau retenue chimiquement dans la bentonite.

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

---

De nombreuses impuretés sont également perdues lors du traitement ce qui améliore sa capacité d'adsorption. Le chauffage de la bentonite à 105°C permet l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de la température provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination des carbonates. D'autre part, au delà 900°C, la structure cristalline de la montmorillonite est détruite. La température optimale d'activation se situe dans l'intervalle 120-500°C [1].

Le protocole de traitement est le suivant : Une masse de la bentonite est introduite dans un four à chambre que l'on chauffe graduellement, à raison de 5°C par minute, jusqu'à atteindre 400°C pendant 4 heures. Ce type d'activation est plus facile à mettre en œuvre en laboratoire.

### **II.4. caractérisation physico-chimiques des bentonites**

#### **II.4.1. 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 4 heures à 25 °C, pour permettre aux ions de passer en solution. La solution de bentonite obtenue et homogénéisée par un agitateur magnétique [1] et la lecture est faite directement sur un pH-mètre HANNA.

#### **II.4.2. Taux d'humidité**

La mesure du taux d'humidité consiste à déterminer la masse d'eau éliminée par le séchage de la 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 ( $m_s$ ).

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  $m_s$  considérée comme la masse des particules solides [1].

$$\% (H) = \frac{m_{eau}}{m_s} \cdot 100 \dots\dots\dots(II.1)$$

$$m_{eau} = m_0 - m_s$$

$m_0$  = La masse du matériau avant l'étuvage

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

---

### **II. 4. 3. Indice de gonflement ( IG )**

Par la mise en suspension, la bentonite peut fixer une quantité notable d'eau en traduisant ainsi un gonflement. Pour la mesure de cet indice, nous remplissons une éprouvette graduée de 100 ml avec 50 ml d'eau distillée et nous ajoutons encore 0,5 g de la bentonite. Après 2 heures, nous notons le volume de gonflement [1].

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité}) \dots \dots \dots (\text{II.2})$$

### **II.5. Analyses spectrales**

#### **II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La Diffraction des rayons X « DRX » a été utilisée pour déterminer et quantifier les phases cristallisées constituant les matériaux aspécifiques. C'est une technique puissante très utilisée, qui accède la structure cristalline des cristaux à l'état solide et extrait les paramètres de maille des phases identifiées. Elle est indispensable à l'identification de la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux argileux et impuretés associés..) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

La diffraction des rayons X sur poudre est une analyse non destructive qui nécessite une faible masse d'échantillon (30 à 50 mg). Elle est basée sur la diffraction et interaction entre le faisceau de rayons X par une famille de plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl) de la matière favorablement orientée sous un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident [1] (Figure II.1).

Un diffractogramme représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $\theta$  est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les distances réticulaires  $d_{hkl}$  caractéristiques d'un composé cristallin donne [1]. Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$n\lambda = 2.d_{hkl} .\sin\theta \dots \dots \dots (\text{II.2})$$

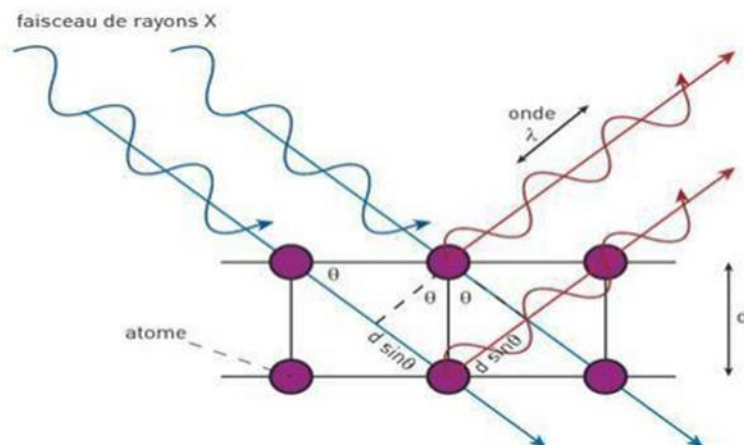
$d_{hkl}$  : distance inter- réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

$\theta$  : Angle de diffraction ou d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg).

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion ou de diffraction.

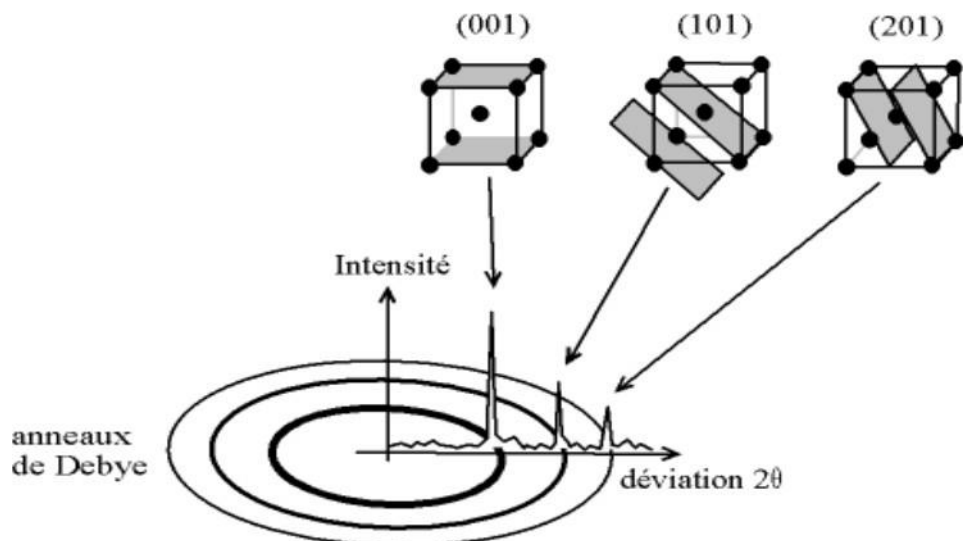
$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement diffracté.

## Chapitre II : Partie expérimentale



**Figure II.1 :** Condition de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller qui sont associés aussi aux pics de diffraction (Figure II.2).



**Figure II.2 :** Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre DRX de type PANalytical EMPYREAN (Figure II.3), utilisant la raie du cuivre  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $1,5406\text{\AA}$ ), couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 40 KV et l'intensité est de 30 mA. Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle  $2\theta$  variant de  $10$  à  $90^\circ$  par pas de  $0,015^\circ$  avec une accumulation de 0,5 secondes par pas. Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque des données.



**Figure II.3 :** Diffractomètre PANalytical EMPYREAN.

### II.5.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes la plus simple et la plus rapide pour obtenir des informations sur la structure moléculaire à travers les fréquences des modes normaux de vibration des molécules. Elle est considérée comme un moyen d'étude des argiles et par conséquent l'identification des minéraux argileux. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques, les aromatiques.

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre FTIR type JASCO4200 dans le domaine  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  (Figure II.4). Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules. Les pastilles ont été réalisées à partir d'un mélange d'argile tamisée et de bromure de potassium pour un rapport massique de 1/100.



Figure II.4: Spectromètre FTIR JASCO4200.

### II.5.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption U.V- visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique qui 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 [1].

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage Spectrophotométrique dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Béer – Lambert [1].

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.C \dots\dots\dots(II.3)$$

Avec:

$A$  : Absorbance,

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore),

$L$  : Épaisseur de la cellule optique,

$C$  : Concentration du soluté.

La quantification et la qualification de la molécule ont été réalisées à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption dans ce domaine à 665 nm.

## Chapitre II : Partie expérimentale

---

### II.5.4. Analyse et mesure de surface spécifique par BET

La surface spécifique d'un matériau désigne sa superficie réelle par opposition à sa surface apparente. Elle représente la surface totale par unité de masse et elle est exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  [23].

#### Comment réaliser une mesure de surface spécifique

Parmi ces méthodes d'analyses, la détermination par adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom de « méthode ou technique BET », est de loin la plus importante et la plus répandue.

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation « BET » permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche «  $V_m$  ». Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

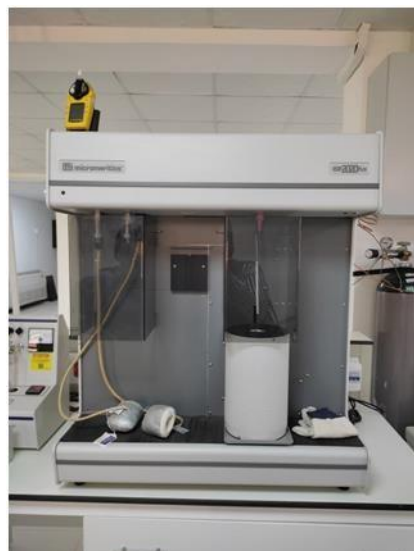
$$S = n.S_m \dots \dots \dots \text{(II.4)}$$

$S$  : Surface totale de l'échantillon

$n$  : Nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche

$S_m$  : Surface d'une molécule de gaz.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type micromeritics ASAP2020 Plus (Figure II.5).



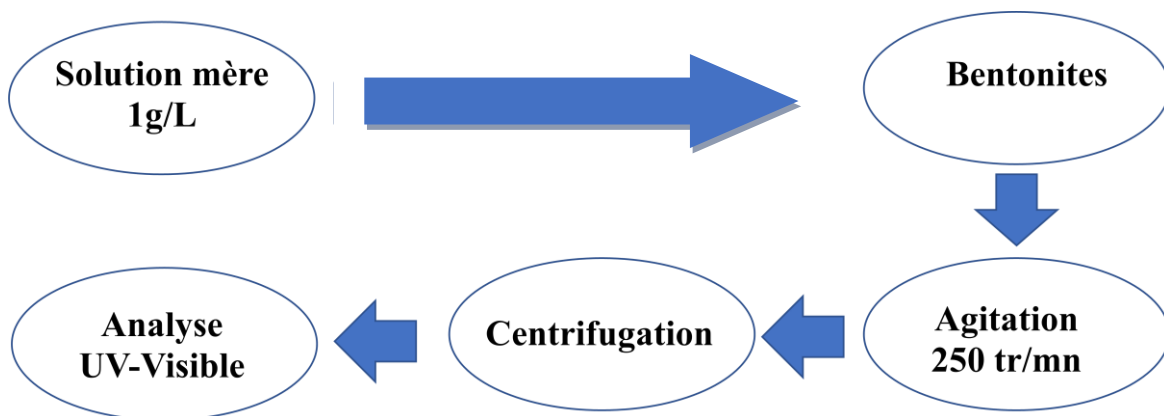
**Figure II.5** : Appareil d'analyse de la surface spécifique « micromeritics ASAP2020 Plus ».

## Chapitre II : Partie expérimentale

### II.6 Adsorption du Bleu de méthylène (BM) sur les différentes bentonites

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes bentonites a été réalisée en réaction discontinu dans des flacons fermés avec du papier aluminium. Ces derniers contenant une masse  $m$  de bentonite et un volume  $V$  de 100 ml d'une solution du colorant à une concentration initiale  $C_0$  de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le tout est soumis à une agitation continue assurée par un agitateur magnétique à une vitesse constante d'environ  $250 \text{ tr. min}^{-1}$ . Après des durées d'agitation variables, la séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 5 min à  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$  et le filtrat est ensuite analysé par UV- visible.

La figure ci-dessous représente un schéma récapitulatif des différentes étapes du processus d'adsorption du BM sur bentonites.



**Figure II.6:** Schéma descriptif de l'adsorption de BM en réacteur discontinu.

Durant toute cette étude, nous nous sommes intéressés à suivre l'effet des paramètres suivants sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite :

- Effet de la masse des différentes bentonites
- Effet du pH de la solution
- Cinétique de l'adsorption à masse et pH constants

#### II.6.1 Effet de la masse

Dans le but d'étudier l'effet de la masse de la bentonite acidifiée sur le processus d'adsorption de BM, nous avons choisi trois masses différentes (10mg ; 15mg et 20mg), l'expérience a été réalisée à température ambiante et au pH de la solution.

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

---

### **II.6 .2 Effet du pH sur l'adsorption**

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption. Pour déterminer le meilleur pH d'adsorption du BM, nous faisons varier le pH de 2 jusqu'à 10. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl) concentré et des gouttes de la soude (NaOH) concentrée. Après centrifugation, les surnageant sont dosés par un spectrophotomètre UV-visible.

### **II.6.3 Cinétique d'adsorption**

Les cinétiques décrivent les vitesses de réaction 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[1].

A noter que dans l'ensemble es études effectuées, nous nous sommes basés sur le calcul de la quantité de BM fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m} \dots\dots\dots(II.5)$$

Avec :

$q_t$  : Quantité adsorbée du BM au temps t (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale du BM (mg/L)

$C$  : Concentration du BM en phase liquide au temps t (mg/L)

$V$  : Volume de la solution (L)

$m$  : Masse de la bentonite acidifiée (g)

# Chapitre III

## Résultats et Discussions

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

### **III. 1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons évaluer les caractéristiques physicochimiques des différents adsorbants (bentonites brutes et traitées) pour les utiliser dans l'élimination du bleu de méthylène (BM) à partir de solutions aqueuses en mode batch. Les effets des conditions opératoires tels que la nature d'argile utilisée, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution vont être de même étudiés.

### **III. 2. Caractéristiques physico-chimiques des bentonites utilisées**

Les différentes bentonites utilisées ont subi des caractérisations physico-chimiques (Bentonite purifiée : BP ; Bentonite thermique : BT et Bentonite acidifiée : BA) et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Caractéristiques physico-chimiques des différentes bentonites.

<b>Bentonites</b>	<b>pH</b>	<b>H(%)</b>	<b>IG(%)</b>
<b>BP</b>	10,39	4,33	54,80
<b>BT</b>	9,5	1	51,07
<b>BA</b>	2,5	2,33	52,55

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, on constate que le pH révèle une légère basicité des échantillons de la bentonite purifiée et celle traitée thermiquement. En revanche, la bentonite traitée par l'acide sulfurique montre un pH acide, ce qui montre que la surface est constituée de groupements acides.

Nous remarquons que le taux d'humidité ne dépasse pas 4,33% pour les différentes bentonites, cela explique le caractère no hygroscopique des matériaux. Cette eau correspond à l'eau libre d'hydratation.

La valeur de l'indice de gonflement est assez importante, cela peut-être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution des bentonites.

### **III.3. Caractérisations des différentes bentonites**

#### **III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

L'analyse, par DRX, de la bentonite purifiée est montrée dans la figure III.1.



## Chapitre III : Résultats et discussions

- ✓ Les pics à environs  $2\theta = 20,87^\circ ; 26,67^\circ ; 36,56^\circ ; 39,47^\circ ; 40,28^\circ ; 42,45^\circ ; 45,82^\circ ; 50,15^\circ ; 55^\circ ; 67,76^\circ ; 68,41^\circ ; 79,8^\circ$  et  $84^\circ$  caractéristiques du quartz ( $\text{SiO}_2$  cristallin).
- ✓ Les pics à environs  $2\theta = 23.64^\circ ; 73.56^\circ$  et  $84^\circ$  caractéristiques la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).
- ✓ Un pic avec épaulement qui a un maximum à  $2\theta = 26,67^\circ$  caractérise du quartz.

Ce résultat montre bien une hétérogénéité de notre bentonite. Elle est formée par un mélange de quartz, de calcite, de montmorillonite, de kaolinite et d'illite.

Afin de bien voir l'effet du traitement physico chimique sur la structure de notre bentonite, des analyses DRX sur une bentonite acidifiée et une autre traitée thermiquement ont été effectuées. Les résultats des analyses sont enregistrés dans les diffractogrammes de la figure III.2.

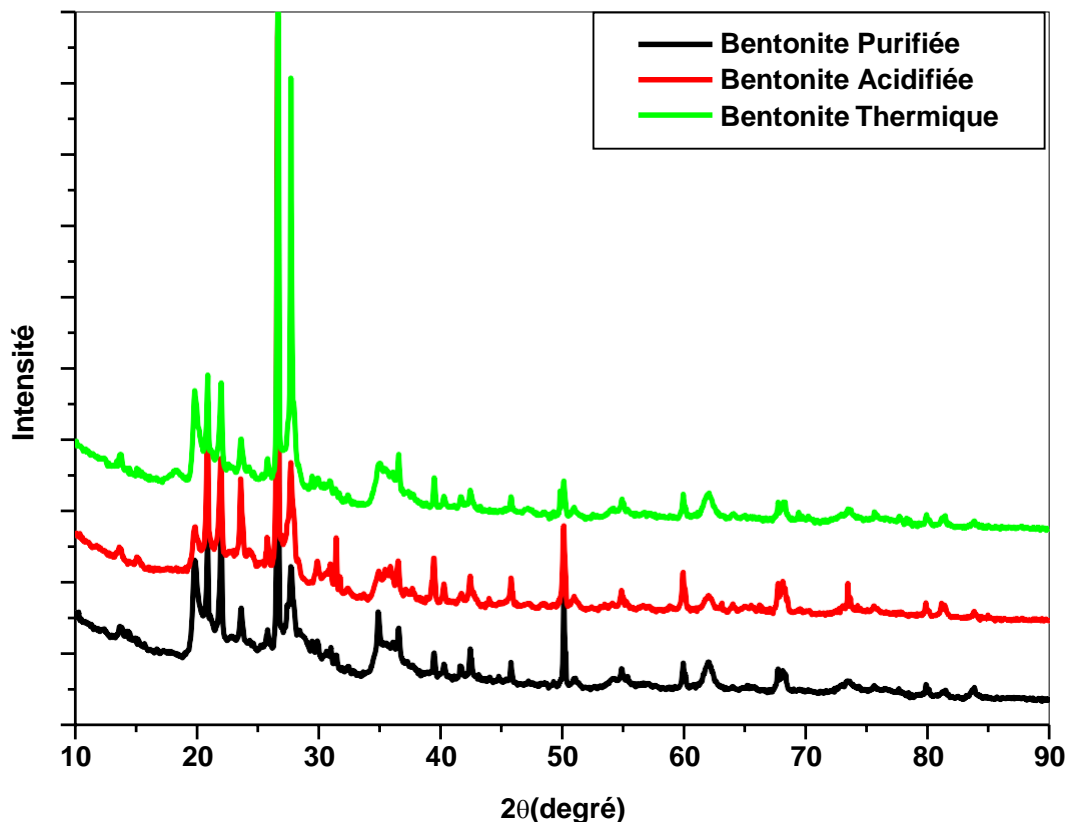
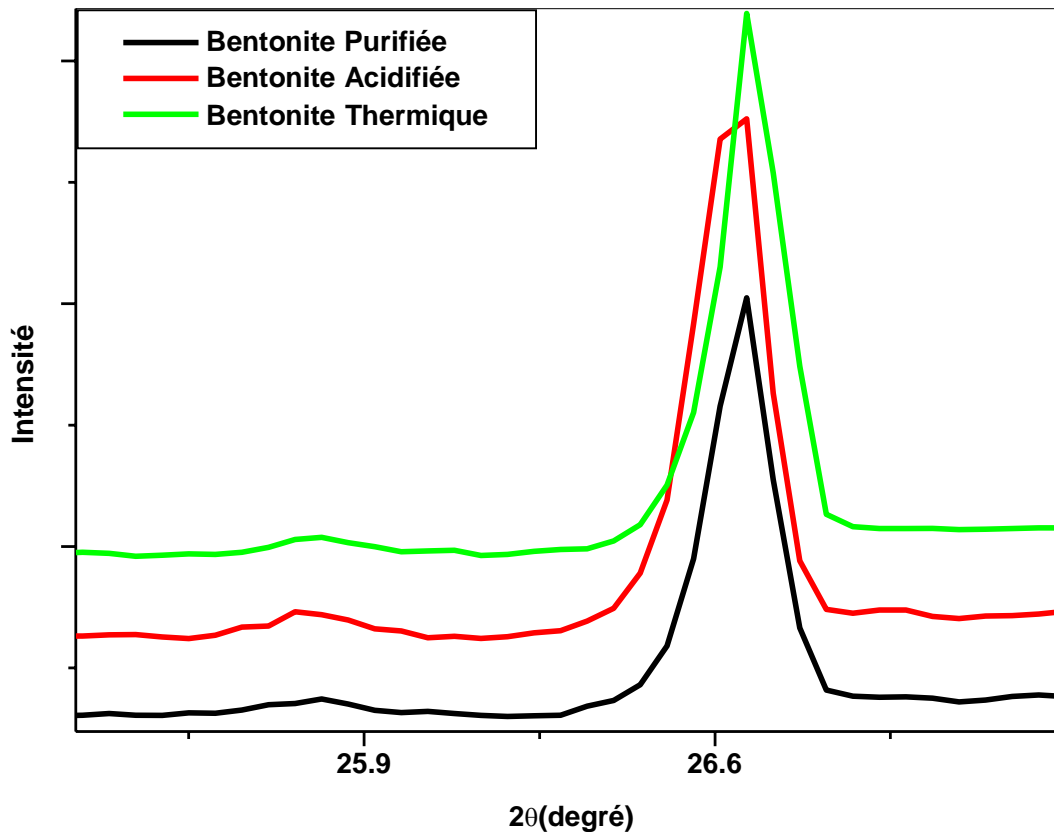


Figure III.2 : Diffractogrammes DRX des différentes bentonites.

## Chapitre III : Résultats et discussions

Les premières constatations montrent que le traitement physico chimique n'affecte pas la structure de la bentonite. L'ensemble des pics caractéristiques de la bentonite purifiée sont conservés.

Si on fait un zoom du pic le plus intense sur la zone  $2\theta = 26^\circ-27^\circ$ , un léger décalage des pics a été observé (Figure III.3).



**Figure III.3 :** Diffractogramme DRX des différentes bentonites (Zoom dans la zone  $2\theta = 26^\circ-27^\circ$ )

Ce décalage en  $2\theta$  est dans l'ordre suivant :  $2\theta_{\text{Acidifiée}} < 2\theta_{\text{Thermique}} < 2\theta_{\text{Purifiée}}$ . Cela va entraîner une légère augmentation dans les distances basales  $d_{hkl}$  (Loi de Bragg) :  $d_{\text{Acidifiée}} > d_{\text{Thermique}} > d_{\text{Purifiée}}$

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.3.2. Spectroscopie FTIR

Le spectre FTIR de la bentonite purifiée est montré dans la figure III.4.

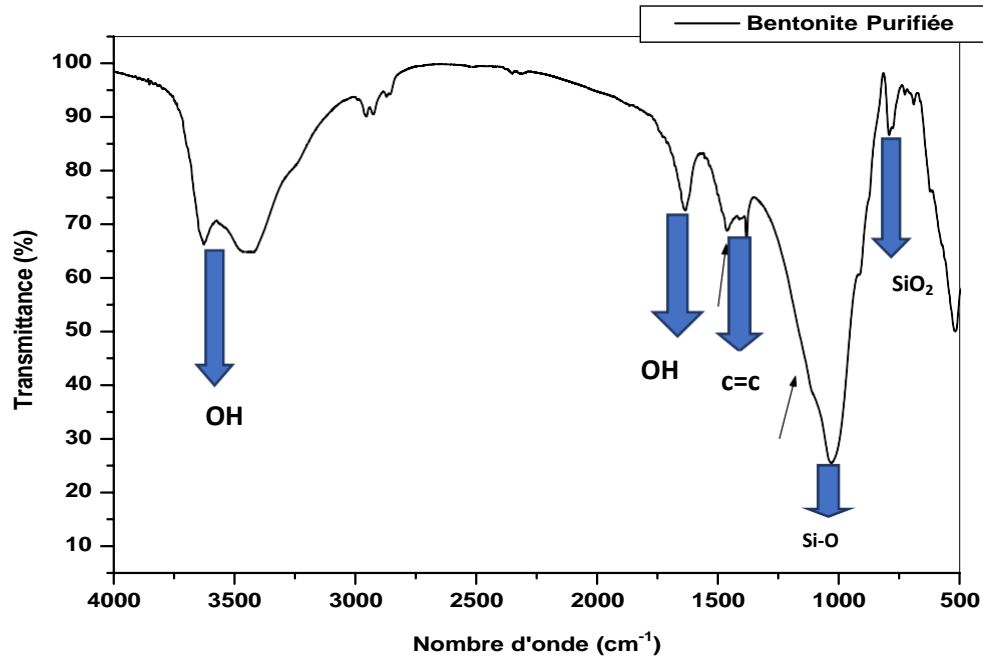


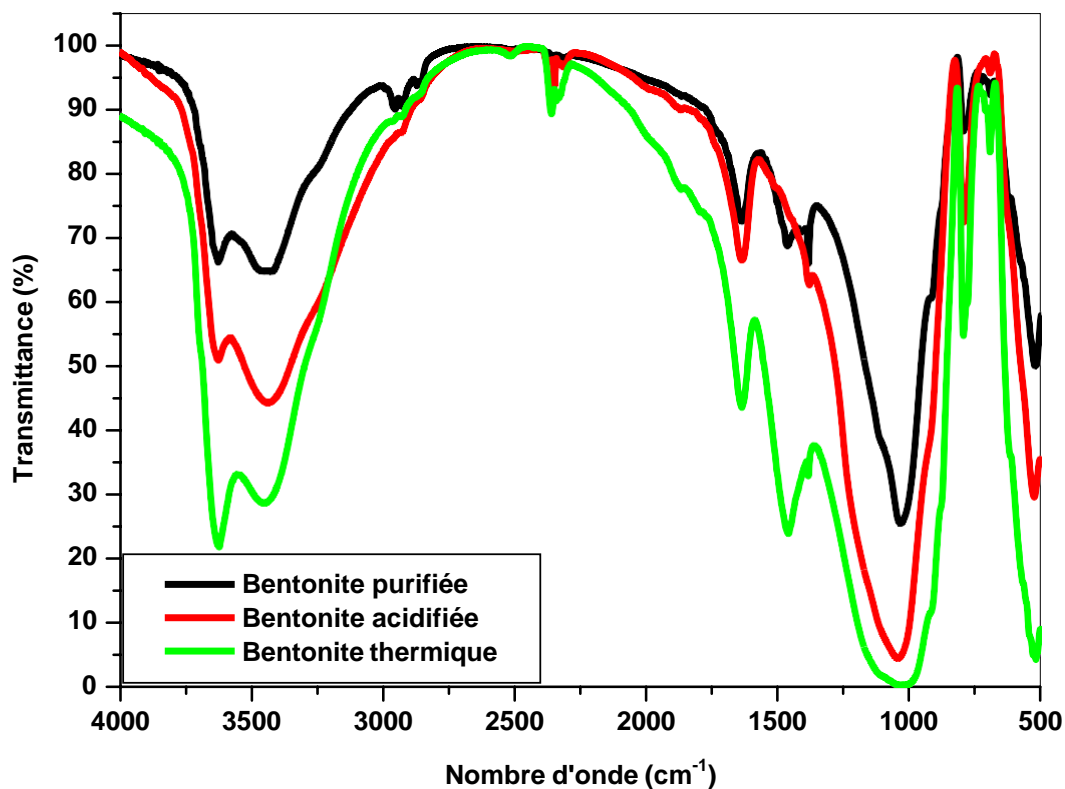
Figure III.4 : Spectre FTIR de la bentonite purifiée.

Les principales vibrations observées sont les suivantes :

- **3621-3456 cm<sup>-1</sup>** : correspondent aux vibrations des groupements OH des couches octaédriques liées à l'atome d'aluminium (Al-O-H) caractéristiques de la bentonite, Kaolinite.
- **1647 cm<sup>-1</sup>** : Bande attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau adsorbée entre les feuillets (de l'eau de constitution).
- **1454 cm<sup>-1</sup>** : Bandes qui peuvent être attribuées à la présence des impuretés organiques (C=C).
- **1200-900 cm<sup>-1</sup>** : Bande large qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, et il est caractéristique de l'aluminosilicate.
- **790 cm<sup>-1</sup>** : Caractéristique du quartz (SiO<sub>2</sub>).
- **520 cm<sup>-1</sup>** : Bandes de vibrations de déformations caractéristiques des liaisons Si-O et Si-O-Al dans les cages des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et des octaèdres Al(OH)<sub>6</sub>.

## Chapitre III : Résultats et discussions

De même des analyses FTIR, sur des bentonites traitées, ont été réalisées, afin de bien voir l'effet des traitements physico chimiques (acide et thermique) sur notre bentonite. Les résultats ainsi obtenus sont montrés dans la figure III.5.



**Figure III.5 :** Spectre FTIR des différentes bentonites.

Les résultats montrent des spectres similaires à ceux de la bentonite purifiée. L'ensemble des bandes caractéristiques sont observées.

### III.3.3. Détermination des surfaces spécifiques par BET

Les résultats des surfaces spécifiques des différentes bentonites sont illustrés dans le tableau III.2.

## Chapitre III : Résultats et discussions

---

**Tableau III.2** : Surfaces spécifiques des différentes bentonites.

Bentonites	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
BP	7,3618
BT	5,0217
BA	99,8418

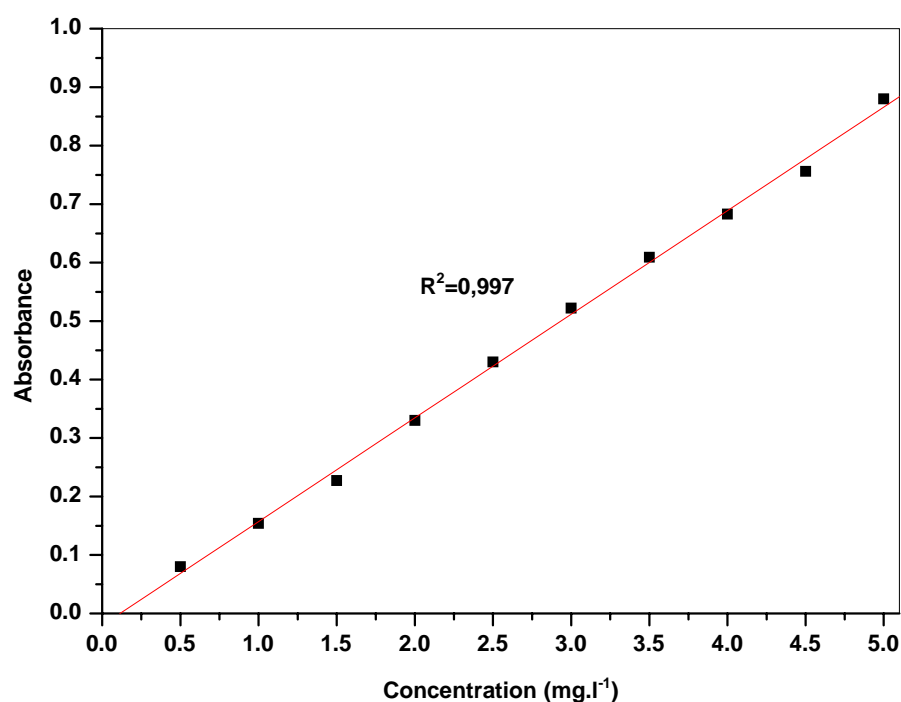
D'après ces résultats, nous constatons l'activation acide de la bentonite augmente considérablement la surface spécifique. Elle passe d'une valeur de 7,3618 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à une valeur de 99,8418 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### III.4 Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonites

#### III.4.1. Analyse par spectrophotométrie l'adsorption UV - Visible

La quantification et la qualification de la molécule ont été réalisées à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption dans ce domaine à 665 nm. 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<sup>-1</sup> à 5 mg.L<sup>-1</sup>.

La courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration initiale en bleu méthylène, Abs= f(C<sub>0</sub>) est représentée sur la figure suivante :



**Figure III.6 :** Courbe d'étalonnage d'absorption du bleu de méthylène dans l'UV-visible.

### III.4.2. Effet de la nature de la bentonite sur l'adsorption.

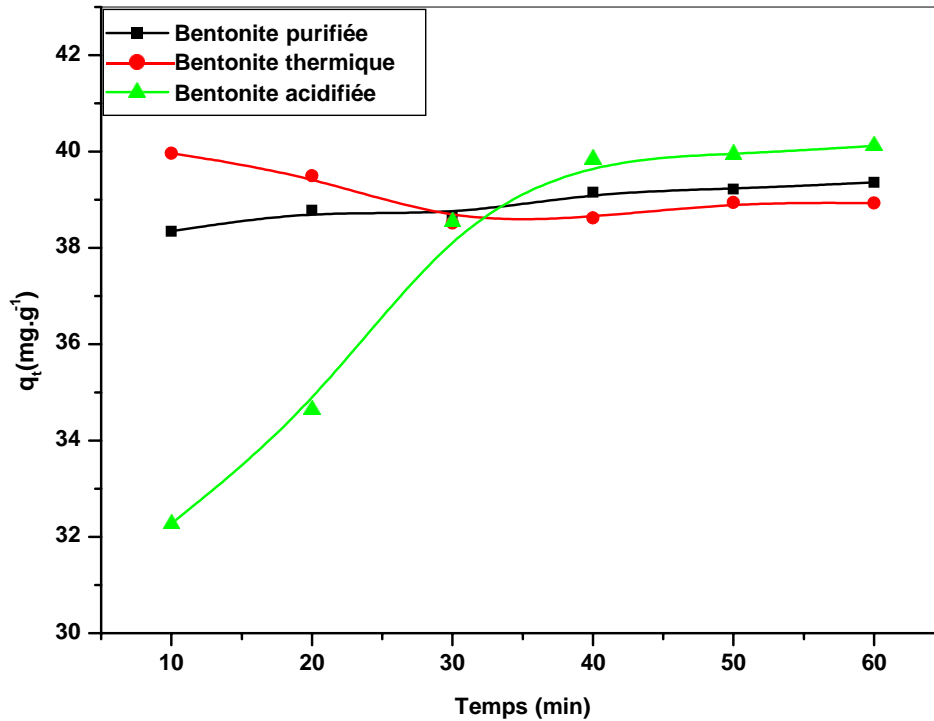
Dans le but d'étudier l'effet des traitements physico-chimiques sur le processus d'adsorption du bleu de méthylène, nous nous sommes intéressés à suivre la quantité maximale adsorbée en fonction du temps pour chaque type de bentonite. Les résultats sont montrés dans la figure III.7.

Ces résultats montrent l'existence de deux domaines distincts. Pour des durées inférieures à trente minutes, la bentonite thermique possède le meilleur taux d'adsorption, alors que pour des durées supérieures c'est la bentonite acidifiée qui prend les plus grandes valeurs.

A partir des courbes, il est de même montré que la quantité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  prend la plus grande valeur dans le cas de l'argile acidifiée. Ces résultats peuvent être interprétés comme suit : L'activation acide de la bentonite change les propriétés physiques,

## Chapitre III : Résultats et discussions

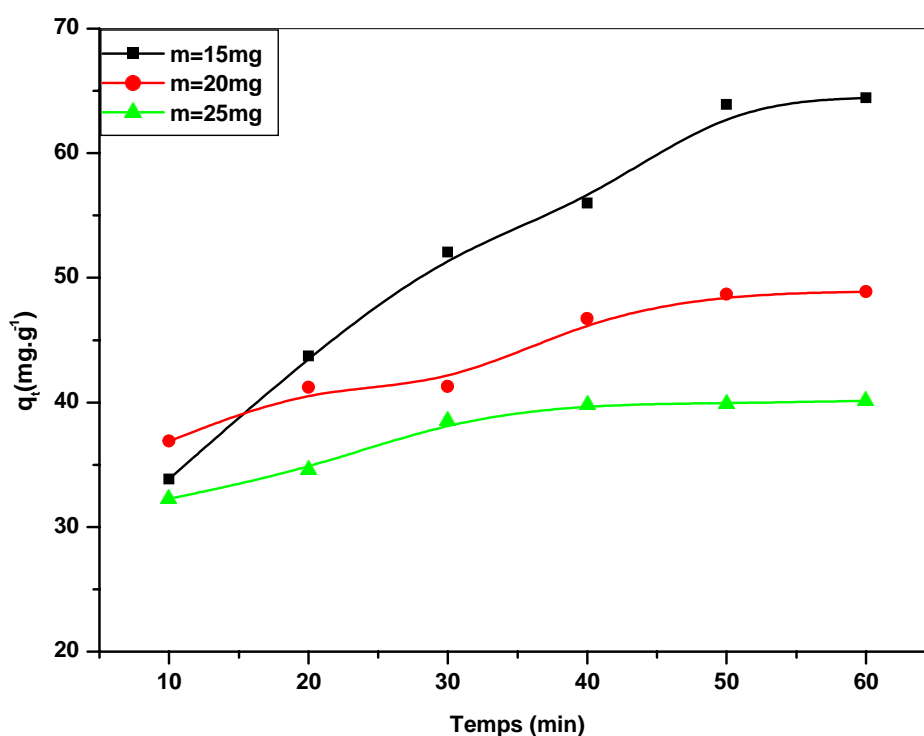
elle permet notamment l'augmentation de la surface spécifique et du volume moyen de pore et donc l'augmentation de la capacité d'adsorption.



**Figure III.7 :** Effet de la nature de bentonite sur l'adsorption.

### III.4.3. Effet de la masse de la bentonite acidifiée sur l'adsorption.

Afin d'optimiser les paramètres physico-chimique, l'effet de la masse d'une bentonite acidifiée, sur l'adsorption du bleu de méthylène, a été étudié. Nous avons choisi trois masses différentes des bentonites acidifiée (15 ; 20 et 25mg). La figure III.8 représente la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation.



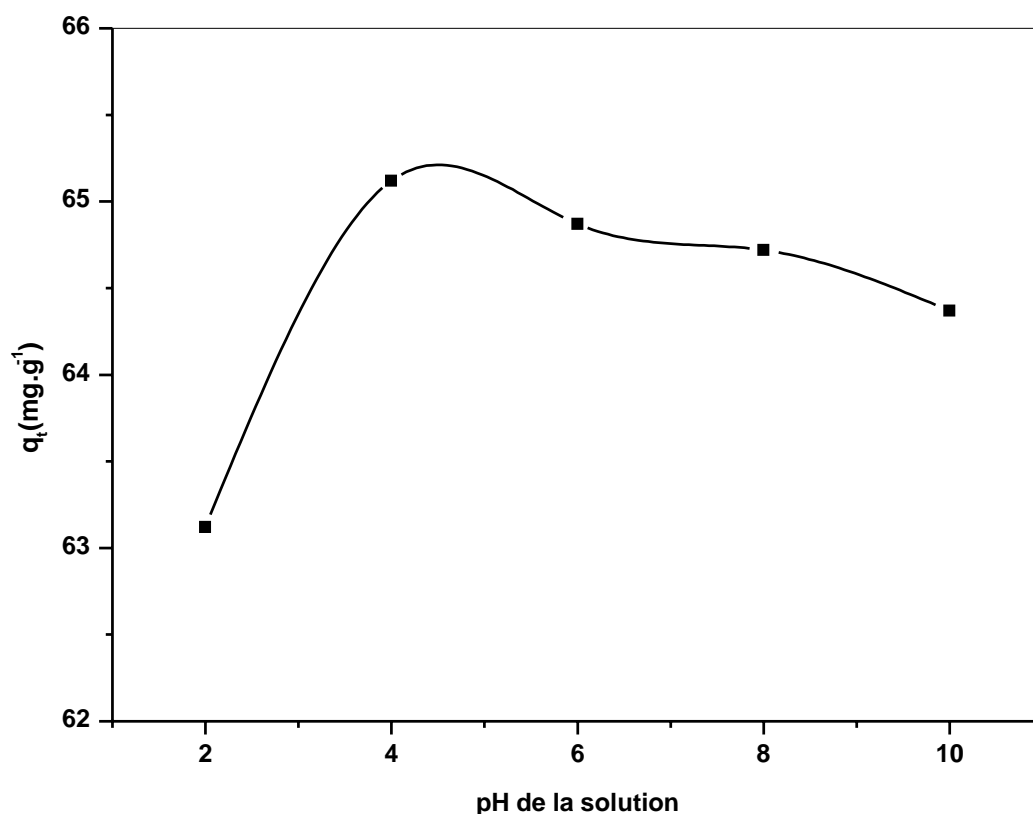
**Figure III.8 :** Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption.

D'après cette courbe et pour les différentes masses choisies, l'équilibre est atteint au bout d'environ 50 minutes. La quantité du bleu de méthylène adsorbée diminue avec l'ajout de l'adsorbant. Ce comportement peut être expliqué par :

Tant que la quantité de la bentonite acidifiée ajoutée au colorant est faible, les cations de ce dernier peuvent facilement accéder aux sites d'adsorption par échange avec les cations de la bentonite. L'excès en masse de la bentonite permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ne peuvent pas tous s'approcher des sites à cause du phénomène d'encombrement et par la suite une diminution de la surface totale d'adsorption.

#### III.4.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption de BM sur bentonite acidifiée

Le pH est un paramètre clé dans toute étude d'adsorption. C'est l'un des facteurs les plus importants qui contrôlent le mécanisme d'interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant. La figure suivante représente l'évolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction du pH de la solution.



**Figure III.9 :** Effet du pH de la solution sur l'adsorption.

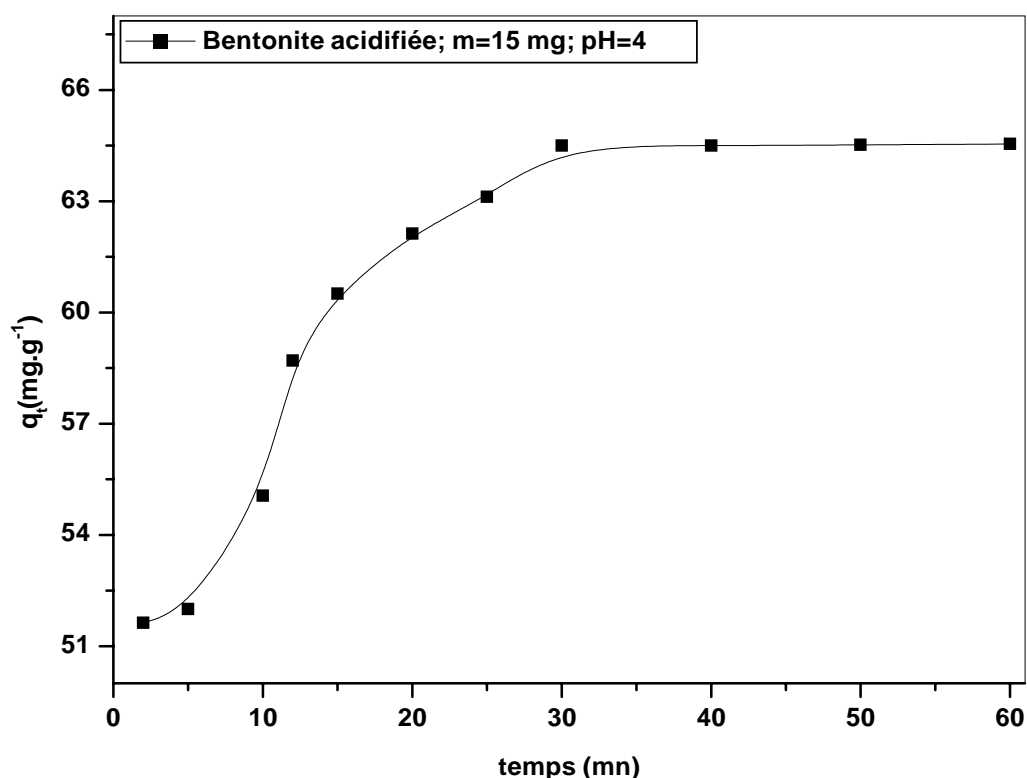
Cette figure montre que la quantité de bleu de méthylène adsorbée est maximale pour un pH=4. La capacité d'adsorption est d'environ 65 mg.g<sup>-1</sup>.

### III.5. Etude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite acidifiée

#### III.5.1. Introduction

L'étude cinétique d'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire un état de saturation d'adsorbant par l'adsorbat. Elle permet également de déterminer, de façon comparative, la quantité de colorant en fonction du temps de contact.

Selon les résultats précédentes, nous avons choisi, pour cette étude, une masse de 15 mg de bentonite acidifiée de le pH de la solution est égale à 4. La figure III.10 représente la variation de la quantité de bleu de méthylène adsorbée en fonction du temps d'agitation.



**Figure III.10 :** Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite acidifiée.

La figure montre qu'il y a une forte augmentation d'adsorption pour les premières minutes de contact. Un état d'équilibre est remarqué après 30 minutes de contact (temps d'équilibre) avec une quantité adsorbée de  $64,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (quantité à l'équilibre  $q_e$ ) et qui reste constante.

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer l'existence de deux étapes de fixation du bleu de méthylène sur la bentonite acidifiée. La première, qui est rapide, peut être expliquée par la disponibilité abondante des sites actifs sur la surface de la bentonite acidifiée. Au cours du temps, ces sites vont être occupés et par la suite nous assistons à une saturation au niveau de la surface de la bentonite acidifiée et l'étape devient lente.

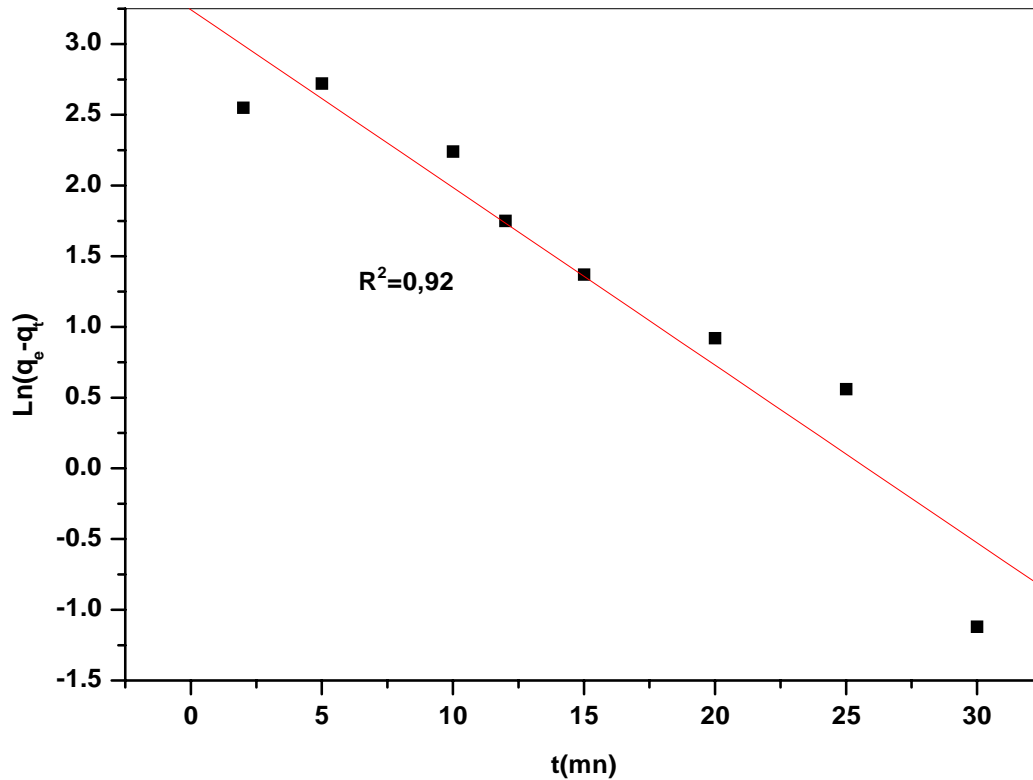
### III.5.2. Modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un adsorbant sur un adsorbant. Pour notre cas, nous avons opté pour le pseudo premier ordre PPO et le pseudo second ordre PSO.

## Chapitre III : Résultats et discussions

### III.5.2.1. Pseudo premier ordre PPO (Lagergen)

Dans ce modèle, la constante de la vitesse d'adsorption est déduite du graphique de la représentation linéaire de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  (voir équation I.6)



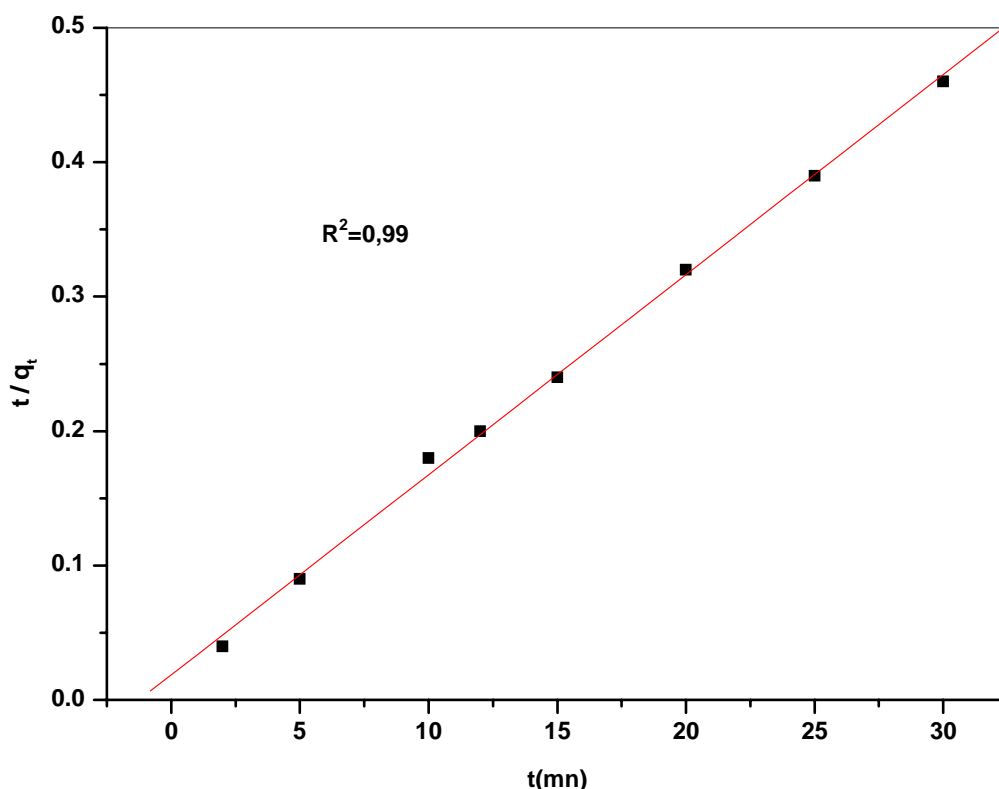
**Figure III.11** : Représentation graphique du modèle pseudo premier ordre

Le calcul du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) montre une valeur un peu loin de l'unité, ce qui suggère que le modèle cinétique pseudo premier ordre n'est adaptable pour décrire le processus d'adsorption.

### III.5.2.2. Pseudo second ordre PPO (Blanchard)

Le modèle du pseudo second ordre donné par l'équation I.7 est représenté dans la figure III.12.

## Chapitre III : Résultats et discussions



**Figure III.12** : Représentation graphique du modèle pseudo second ordre.

Dans ce modèle, la valeur de  $R^2$  est plus proche de l'unité. Ce qui présente une linéarité de la courbe et par conséquent l'adaptation de ce modèle pour décrire le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite acidifiée.

De plus, les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre, pour les deux modèles, peuvent tirer directement des deux courbes. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3** : Valeurs cinétiques selon les deux modèles PPO et PSO.

Modèles cinétiques	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )
PPO	0,92	25,53
PSO	0,99	67,15

D'après les résultats obtenus dans ce tableau, nous remarquons que la valeur de la quantité d'adsorption calculée théoriquement la plus proche à la valeur expérimentale ( $q_e = 64,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ) est celle du modèle du pseudo second ordre. Ce qui confirme que ce modèle est le plus adéquat pour modéliser la cinétique d'adsorption.

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

---

De nos jours les ressources en eau potable sont fortement très réduites suite à une augmentation démographique accompagnée d'une forte industrialisation. Les rejets des micropolluants d'origine variable dans l'environnement ne cessent d'augmenter. Ces polluants toxiques et peu dégradables, sont en général à l'origine de nombreux effets nocifs sur la santé. L'application des adsorbants naturels et abondants comme l'argile pour le traitement des eaux contre ces micropolluants sera donc indispensable.

Rappelons que l'objectif principal de cette étude consiste à la préparation de bentonites actives pour l'utilisation dans la décoloration du bleu de méthylène qui est très utilisé dans l'industrie des textiles. Les agents activant utilisés sont l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour l'activation chimique et la température pour l'activation physique. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par : La diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie Infrarouge (FTIR). Nous nous sommes également attachés à étudier l'effet de certains facteurs, tels que la nature de l'argile, la masse de l'argile utilisée dans l'expérience, et le pH du milieu sur l'absorption du bleu de méthylène. Grâce aux résultats que nous avons obtenus, nous avons pu conclure ce qui suit :

- L'analyse structurale, par DRX des différentes bentonites, montre bien une hétérogénéité de ces matériaux. Elles sont formées par un mélange de quartz, de calcite (partie non argileuse), de montmorillonite, de kaolinite et d'illite (partie argileuse). Les traitements physico chimiques utilisés montrent un léger décalage en  $2\theta$ , ce qui entrainer une légère augmentation dans les distances basales  $d_{hkl}$  dans le sens  $d_{Acidifiée} > d_{Thermique} > d_{Purifiée}$ .
- Les résultats des analyses spectroscopiques, par FTIR, montrent que l'ensemble des bandes caractéristiques des argiles sont observées.
- L'analyse des surfaces spécifiques montre une valeur très considérable de la bentonite acidifiée comparée à celle de la purifiée.
- Les résultats des tests d'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes bentonites montrent que la quantité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  est meilleure dans le cas de la bentonite acidifiée comparée à celle de la bentonite purifiée et activée thermiquement. Cette quantité adsorbée est inversement proportionnelle à la masse de l'adsorbant. La quantité maximale adsorbée est de l'ordre de  $65 \text{ mg.g}^{-1}$  pour un pH égal à 4.
- En ce qui concerne l'étude cinétique, un modèle de second ordre est le plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite.

## **Conclusion Générale**

---

Enfin et pour la poursuite de ce travail, nous recommandons:

- D'effectuer d'autres traitements physico chimiques à savoir le pontage afin d'augmenter la distance basale  $d_{001}$  de notre bentonite et par la suite augmenter son pouvoir d'adsorption.
- D'utiliser ces bentonites comme support catalytique.

# **Références Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

---

- [1] F. BATANA ; Thèse de Doctorat ; UNIVERSITE DE LAGHOUAT ; 2019.
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu ; J. Env. Chem. Eng. ; 1 ; 629-641 ; 2013.
- [3] : M.J. Ahmed, S.K. Dhedan ; Flui. Phas. Equil. ; 317 ; 9-14 ; 2012.
- [4] Y. GOUICHICH; Mémoire de Magister; Université FERHAT ABBAS-SETIF; 2010.
- [5] M.R. BOUDCHICHA ; Mémoire de Magister ; Université BATNA1, 2010.
- [6] L. MEKKI Lakhdar ; Mémoire de Magister; Université de M'SILA ; 2006.
- [7] M. GAUTIER MATHIEU ; Thèse de Doctorat ; Université D'ORLÉANS ; 2008.
- [8] L. AMIROUCHE ; Mémoire de Magister ; Université de TIZI-OUZOU ; 2011.
- [9] A. BELBOUL ; Mémoire de Magister ; Université de LAGHOUAT ; 2012.
- [10] G. SPOSITO, D. GRASSO; Surfactant Science Séries; 1999.
- [11] M. Khellas ; Mémoire de Master ; Université de LAGHOUAT ; 2013.
- [12] M. REINHOLDT; Thèse de Doctorat ; Université de HAUTE ALSACE ; 2001.
- [13] Z. BEKKOUCHE BENZIANE ; Mémoire de Magister ; Université D'ORAN; 2006.
- [14] N. HAMMOUTI; A. REMAS; Mémoire d'ingénieur d'état; Université D' ORAN ; 2002.
- [15] M. Djebbar ; Thèse de Doctorat ; Université D'ORAN ; 2013.
- [16] A.Elaziouti ; Mémoire de Magister ; Université D'ORAN ; 2006.
- [17] D.GOVANOVIS, S.KOLUID; J.Zrrtechrift wid zertechrift fun polymer; 1970.
- [18] C. PIERE, R.N.SMITH; J.Phys.chem; 1962.
- [19] J.FRIPIAT, J.LEONARDA, J.B.UYTTERHOEVEN, Ithaca ; 1965.
- [20] S.HAOURI, S.HAMDANI ; Mémoire d'ingénieur d'état ; Université D'ORAN ; 2002.
- [21] D.M.YOUNG; A.D.GROWELL; phys.Ad.of Gazes. chapitre V,Ed.Acad.press ; 1962.
- [22] I.LANGMUIR; The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinumium. J.Am.chem.5oc, 1918.
- [23] FILAB, 2018, Analyse et mesure de surface spécifique par BET .<https://filab.fr/laboratoire-mesure-surface-specifique-analyse-bet>.

## عنوان المذكرة : دراسة ادمصاص أزرق الميثيلين على بنتونيت معدلة.

المؤطر: التاوتي محمد بن عبد الله

الإسم: نسرين

اللقب : بوقليمينة

الإسم : منال

اللقب : بيران

**ملخص:** الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحضير البنتونيت المفعّل لاستخدامه في ادمصاص ازرق الميثيلين الذي يستخدم على نطاق واسع في صناعة النسيج. العوامل المنشطة المستخدمة هي حمض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) للتفعيل الكيميائي ودرجة الحرارة للتفعيل الفيزيائي . المواد المنتجة خضعت لتحاليل فيزيوكيميائية كحيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). كما اجريت دراسة تأثير بعض العوامل مثل طبيعة البنتونيت وكتلته ودرجة حموضة الوسط على امتصاص ازرق الميثيلين. اظهرت النتائج الرئيسية ان الكمية القصوى من ازرق الميثيلين المدمص  $q_e$  افضل في حالة البنتونيت المحمض مقارنة بالبنتونيت المنقى والمنشط حراريا. أما من الجانب الدراسة الحركية لعملية الادمصاص فان النتائج التجريبية أثبتت أن انسب نموذج حركي هو النموذج الثاني.

**كلمات مفتاحية:** ادمصاص، بنتونيت، أزرق الميثيلين، حركية

**Memory title: Study of the adsorption of methylene blue on modified bentonite.**

**Name: BOUGLIMINA**

**First name: Nesrine**

**Directed by: TAOUTI Mohamed Benabdallah**

**Name: BIRANE**

**First name: Menal**

**Abstract:** The main aim of this study is the preparation of active bentonite for use in the bleaching of methylene blue which is widely used in the textile industry. The activating agents used are sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) for chemical activation and : temperature for physical activation. The materials produced were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) . the study of the effect of certain factors, such as the nature of the bentonite, it's mass and the pH of the medium on the absorption of methylene blue ,was also carried out. The main results show that the maximum quantity of methylene blue adsorbed  $q_e$  Is better in the case of acidified bentonite compared to that of purified and thermally activated bentonite the most suitable kinetic model to describe the adsorption mechanism of methylene blue on bentonite is that of the second order

**Keywords:** Adsorption, bentonite, methylene blue, kinetic.

**Titre du mémoire : Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite modifiée.**

**Nom: BOUGLIMINA**

**Prénom: Nesrine**

**Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah**

**Nom: BIRANE**

**Prénom: Menal**

**Résumé :** Le but principal de cette étude consiste à la préparation de bentonites actives pour l'utilisation dans la décoloration du bleu de méthylène qui est très utilisé dans l'industrie des textiles. Les agents activant utilisés sont l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pour l'activation chimique et la température pour l'activation physique. Les matériaux élaborés ont été caractérisés par : La diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie Infrarouge (FTIR). L'étude de l'effet de certains facteurs, tels que la nature de la bentonite, sa masse et le pH du milieu sur l'absorption du bleu de méthylène, a été de même effectuée. Les principaux résultats, montrent que la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbés  $q_e$  est meilleure dans le cas de la bentonite acidifiée comparée à celle de la bentonite purifiée et activée thermiquement. Le modèle cinétique le plus approprié pour décrire le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite est celui du second ordre.

**Mots clés :** Adsorption, bentonite, bleu de méthylène, cinétique.