



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



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : RABHI Fatima Zahra

ZAOUI Rania Lina

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

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

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Président
TAOUTI Mohamed Bachir	MAA	Examineur
BATANA Fatima Zohra	MCA	Encadrante
BRICHI Nour Elhouda	Doctorante	Co-encadrante (s'il y a lieu)

Promotion : Juin 2024

Remerciements

Après avoir rendu grâce à DIEU le Tout Puissant et le Miséricordieux, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrante Dr. **BATANA Fatima Zohra** pour sa précieuse expertise et ses conseils éclairés qui ont grandement enrichi ce mémoire ainsi que ses orientations qui ont été des piliers essentiels dans la réalisation de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier notre co-encadrante **Mlle BRICHI Nour elhouda** pour son aide précieuse dans la réalisation de la partie pratique de notre travail en laboratoire.

Nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance aux membres de jury **Pr. TAOUTI Mohamed Benabdallah** et **Mr. TAOUTI Mohamed Bachir** pour leur précieuse contribution à l'évaluation de notre modeste travail.

Un immense merci aux professeurs qui ont illuminé notre parcours depuis le début. Leur bienveillance, leur soutien inébranlable, et leur engagement sans faille ont façonné notre chemin académique. Leur dévouement restera gravé dans nos cœurs à jamais.

Merci aux membres du laboratoire pédagogique et laboratoire de recherche pour leur soutien et leur contribution.

Enfin, un grand merci à toutes les personnes qui ont joué un rôle, direct ou indirect, dans l'achèvement de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mon cher père ABDEL KADER, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai pour toi. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation, je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A ma chère, honorable, forte mère ASMA, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance durant mon enfance et même à l'âge adulte.

A mes chères sœurs SOUHILA et NOUFA, HIBA et BIJOU en témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Vous êtes toujours dans mon cœur, je vous remercie d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

Et mes chères amies, **ASSIA, MERIEM, IBTISSAME, SONDOS et RANIA**, Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour exprimer mon affection et mes pensées. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, Je vous aime beaucoup.

FATIMA ZAHRA

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mon père bien-aimé, que Dieu lui accorde sa vaste miséricorde. Sa sagesse, sa passion pour la quête du savoir et son désir de voir ma réussite ont été une source d'inspiration constante. Sa présence même en mémoire, continue de guider mes pas.

À ma chère mère, qui a toujours été ma source de soutien inconditionnel. Ta force et ta dévotion ont été ma lumière dans les moments sombres. Cette réussite t'est dédiée, en reconnaissance de tout ce que tu as sacrifié pour moi.

À ma famille, mes amis et à tous ceux qui m'ont soutenu. Votre présence et vos encouragements ont été d'une grande importance pour moi.

À ma précieuse cousine Wissame, ta présence constante et tes mots d'encouragement m'ont portée tout au long de ce chemin. Ton soutien et tes conseils ont fait toute la différence. Merci pour tout, du fond du cœur.

À mon binôme Fatima Zahra, je tiens à te remercier pour ta précieuse collaboration tout au long de ce projet. C'est grâce à notre bonne entente et notre coopération que nous avons pu réussir.

RANIA LINA

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Dédicaces

Liste de figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Chapitre I: Partie bibliographique	2
I.1 Adsorbants	3
I.1.1-Argiles	3
I.1.1.1. Définition.....	3
I.1.1.2. Propriétés	4
I.1.2. Bentonite.....	4
I.1.2.1. Types de bentonite	5
I.2. Colorants	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Types des colorants	5
I.2.2.1. Colorants synthétiques.....	5
I.2.2.2. Colorants naturels	6
I.2.4. Utilisation et application des colorants.....	6
I.2.5. Toxicité des colorants	7
I.3. Fuchsine basique	7
I.3.1. Définition.....	7
I.3.2 Propriétés physico-chimiques de la fuchsine basique	7
I.4 Adsorption	8
I.4.1 Définition.....	8
I.4.2 Types d'adsorption.....	8

I.4.3 Mécanisme d'adsorption	8
I.4.4 Facteurs influençant l'adsorption	9
I.4.5 Isothermes.....	9
I.4.6 Classification des isothermes.....	10
I.4.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	11
I.4.6.1 Isotherme de Langmuir.....	11
I.4.6.2 Isotherme de Freundlich	11
I.4.6.3 Isotherme de Temkin	12
I.4.7 Cinétique d'adsorption.....	12
I.4.7.1 Modèle cinétique pseudo-première ordre	12
I.4.7.2 Modèle de pseudo second ordre	13
I.4.7.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)	13
I.4.8 Thermodynamique d'adsorption.....	13
Chapitre II : Partie expérimentale.....	13
II.1. Produits et Matériels	14
II.2. Préparation des réactifs.....	14
II.2.1. Adsorbant utilisé.....	14
II.2.2. Préparation des solutions de FB	14
II.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	15
II.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	15
II.5. Protocoles expérimentaux.....	16
II.5.1 Processus d'adsorption.....	16
II.5.2. Effet de la masse	17
II.5.3. Effet du temps de contact.....	18
II.5.4. Effet du pH.....	19
II.5.5. Effet de la température	20
II.5.6. Isothermes d'adsorption.....	21
II.6. Modélisation	22
II.6.1 Modèles cinétiques.....	22
II.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre PPO.....	22

II.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre PSO	23
II.6.1.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire DIP	23
II.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	26
II.6.2.1 Isotherme de Langmuir	26
II.6.2.2 Isotherme de Freundlich.....	27
II.6.2.2 Isotherme de Temkin	27
Conclusion générale	31

Références bibliographiques

Liste de figures

Figure I. 1: Argile brute.	3
Figure I. 2 : Classification des isothermes	10
Figure II. 1: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de FB ($\lambda_{\max}=545$ nm).....	16
Figure II. 2 : Effet de la masse sur l'adsorption du FB par la bentonite ($V = 50$ ml, $C_0 = 30$ mg. L^{-1} , $T = 20^{\circ}C$, $pH= 7$, $v = 250$ tr. min^{-1}).	17
Figure II. 3 : Effet de temps de contact d'adsorption du FB par la bentonite ($V = 50$ ml, $C_0 = 30$ mg. L^{-1} , $T = 20^{\circ}C$, $m = 15$ mg, $pH= 7$, $v = 250$ tr. min^{-1}).....	18
Figure II. 4 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du FB par la bentonite ($V = 50$ ml, $C_0 = 30$ mg. L^{-1} , $T = 20^{\circ}C$, $m = 15$ mg, $t_{eq} = 20$ min, $v = 250$ tr. min^{-1}).....	19
Figure II. 5 : Effet de la température de la solution sur la quantité de FB adsorbée par la bentonite. ($V = 50$ ml, $C_0 = 30$ mg. L^{-1} , $pH= 7$, $m = 15$ mg, $t_{eq}= 20$ min, $v = 250$ tr. min^{-1}).	20
Figure II. 6 : Isotherme d'adsorption de FB par la bentonite ($V = 50$ ml, $T = 20^{\circ}C$, $pH= 7$, $m = 15$ mg, $t_{eq}= 20$ min, $v = 250$ tr. min^{-1}).....	21
Figure II. 7 : Présentation graphique de l'équation de pseudo-premier-ordre.	22
Figure II. 8 : Présentation graphique de l'équation de pseudo-second-ordre.	23
Figure II. 9 : Présentation graphique de l'équation de diffusion intra-particulaire.....	24
Figure II. 10 : Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de la FB par la bentonite.	26
Figure II. 11 : Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de la FB par la bentonite.	27
Figure II. 12 : Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de la FB par la bentonite.	28
Figure II. 13 : Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène	30

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Classification des colorants.....	6
Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques et structure de la fuchsine basique.....	7
Tableau II. 1: Produits et matériels	14
Tableau II. 2: Caractéristiques de la régression linéaire de FB	16
Tableau II. 3 : Valeurs des constants et des coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques.....	25
Tableau II. 4 : Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de FB sur la bentonite	28
Tableau II. 5 : Valeurs du facteur de séparation R_L	29
Tableau II. 6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB par la bentonite.	30

Liste des abréviations

B : Constante liée à la chaleur d'adsorption	
b_T : Constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	J. mol⁻¹
C : Epaisseur de la couche limite	
C_e : Concentration en adsorbât dans la solution à l'équilibre	mg. L⁻¹
C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât	mg. L⁻¹
DIP : Diffusion intra-particulaire	
FB : Fuchsine basique	
K_d : Constante de distribution	L. g⁻¹
K_F : Constante de Freundlich	L. g⁻¹
K_{id} : Constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire	mg. g⁻¹.min^{1/2}
K_L : Constante de Langmuir	L. mg⁻¹
K_T : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant à l'équilibre des liaisons	L. g⁻¹
k₁ : Constante cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption	min⁻¹
k₂ : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption	g. mg⁻¹. 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_m : Capacité d'adsorption maximale	mg. g⁻¹
q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant 't'	mg. g⁻¹
R : Constante des gaz parfaits	J. mol⁻¹. K⁻¹
R_L : Facteur de séparation de Langmuir	
R² : Coefficient de corrélation des régressions linéaires	
T : Température absolue	K
V : Volume de la solution	L
1 / n : Facteur d'hétérogénéité	
ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard	J. mol⁻¹
ΔH° : Variation de l'enthalpie standard	J. mol⁻¹
ΔS° : Variation de l'entropie standard	J. mol⁻¹. K⁻¹

Introduction

générale

Introduction générale

La protection de l'environnement et l'amélioration de la qualité de l'eau sont des préoccupations majeures à l'échelle nationale et internationale. La pollution des eaux superficielles et souterraines, causée par des produits chimiques d'origine industrielle ou agricole, constitue une menace sérieuse pour la santé humaine et l'environnement. Cette pollution peut entraîner des problèmes de santé à long terme, tels que des cancers et d'autres maladies graves, tout en affectant négativement la biodiversité en provoquant des mutations génétiques et des perturbations dans les écosystèmes.

L'industrie, en raison de ses divers processus, rejette souvent des eaux chargées en colorants, qui peuvent être difficiles à traiter en raison de leur origine synthétique et de leur structure moléculaire complexe. Les colorants, une fois dissous dans l'eau, posent un défi supplémentaire en raison de leur stabilité et de leur résistance à la biodégradation, ce qui souligne l'importance de trouver des solutions efficaces pour éliminer ces polluants de l'eau et prévenir leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé publique [1].

La fuchsine basique (FB) est un colorant rouge violacé largement utilisé en microbiologie et en histologie. Il est couramment employé pour la coloration de Gram, la préparation de milieux de culture bactériens, et pour créer des tracés persistants sur la peau en radiothérapie externe. Ce colorant présente des risques pour la santé, étant classé comme potentiellement cancérigène pour l'homme. Il est essentiel de prendre des précautions lors de sa manipulation, telles que l'utilisation d'équipements de protection individuelle [2].

L'élimination des polluants présents dans les rejets industriels fait souvent appel à des traitements chimiques classiques tels que la coagulation-floculation et l'électrocoagulation. Bien que ces méthodes se soient avérées efficaces pour réduire la pollution, elles sont généralement considérées comme très coûteuses dans la plupart des cas.

Le traitement par adsorption est une méthode très efficace pour éliminer les colorants des eaux usées. Cette technique repose sur le transfert des molécules de colorant de la phase liquide vers la surface d'un solide adsorbant, comme le charbon actif ou l'argile. L'adsorption permet de capter une grande variété de composés organiques, y compris les colorants, grâce à des interactions physiques et chimiques avec la surface du solide.

Notre étude vise à utiliser une méthode efficace et peu coûteuse pour éliminer la fuchsine basique, un colorant toxique, à l'aide d'une bentonite. Nous avons choisi d'utiliser la bentonite de Maghnia, une argile naturelle abondante en Algérie, en raison de ses propriétés adsorbantes intéressantes et de sa disponibilité. L'objectif est de tirer parti des interactions entre la fuchsine basique et la surface de la bentonite pour capter ce colorant des eaux usées de manière simple et économique. La bentonite présente l'avantage d'être un matériau naturel, peu onéreux et facilement accessible, ce qui en fait un adsorbant de choix pour des applications de dépollution à grande échelle.

En optimisant les paramètres clés du procédé d'adsorption, tels que le pH, la masse d'adsorbant, le temps de contact et la température, nous visons à obtenir des rendements d'élimination élevés de la fuchsine basique. Les résultats de cette étude contribueront à développer une alternative durable et économique aux méthodes classiques de traitement des eaux contaminées par des colorants toxiques.

Ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré pour la partie bibliographique qui présente des :

- Généralités sur les argiles notamment la bentonite.
- Rappels sur les colorants plus particulièrement la fuchsine basique et ses propriétés.
- Aperçu sur l'adsorption essentiellement, les différentes classifications et les modèles utilisés pour la description de ce phénomène.

Le deuxième chapitre contient une partie expérimentale qui comporte :

- Produits et matériels utilisés.
- Description du protocole expérimentale.
- Discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale suivie par des perspectives.

Chapitre I

Partie bibliographique

I.1 Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants, cependant, seuls ceux ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Selon la classification de l'IUPAC, les adsorbants sont microporeux (2 nm) ou mésoporeux (entre 2 nm et 50 nm), les plus couramment utilisés en industrie sont les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (d'où le nom de tamis moléculaires) [3].

I .1.1-Argiles

I.1.1.1. Définition

Le mot argile provient du latin Argila. Ce même mot est dérivé du grec argilos, dont la racine, argos signifie " d'une blancheur éclatante ". Le terme générique, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires, cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il n'existe pas une mais des argiles. Selon leur composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes.

Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grâce à leurs diverses propriétés physico-chimiques, les argiles peuvent être appliquées dans la fabrication de matériaux de construction, le forage des puits pétroliers, les produits cosmétiques, l'industrie des papiers, la dépollution des eaux et le stockage des déchets [4].



Figure I. 1: Argile brute.

I.1.1.2. Propriétés [4]

- Capacité d'échange cationique (CEC) : Les argiles ont la propriété de fixer de façon échangeable des cations contenus dans les solutions environnantes, elle est exprimée en méq/100 g.
- Surface spécifique (SSE) : est une propriété essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux, elle désigne l'ensemble des surfaces accessibles à des particules ioniques, elle est exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Capacité de gonflement : Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre, certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau qui modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement.
- Colloïdalité : Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.
- Densité de charge spécifique : est le rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique (SSE) de la particule argileuse.
- Capacité de fixation des éléments métalliques : Dans certaines conditions, les argiles ont la capacité de fixer une molécule ou un ion grâce à la présence de sites réactionnels (Si-OH ou Al-OH) à leur surface, et plus particulièrement en bordure des feuillets.

I.1.2. Bentonite

Le terme "bentonite" a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Ce terme a été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites (montmorillonite).

Du point de vue géologique, les principaux gisements des bentonites sont issus de la transformation de cendres volcaniques vitreuses ou de l'altération hydrothermale des roches volcaniques. Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi.

La bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, de ce fait, elle s'applique à des domaines très diversifiés, tels que le forage, la fonderie, la céramique, la peinture, la pharmacie, les terres décolorantes..., etc [4].

I.1.2.1. Types de bentonite [5]

L'une des caractéristiques essentielles est de posséder des cations échangeables avec le milieu, dont les plus rencontrés sont le calcium et le sodium. On distingue donc deux types de bentonites :

- **Bentonite sodique (à base de sodium)** appelée aussi bentonite de Wyoming ou bentonite de l'ouest. Sa teneur en $\text{Na}_2\text{O} > 2\%$ lui confère un indice de gonflement élevé entre 15 et $20 \text{ cm}^3/\text{g}^2$ et cette bonne propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement des matières polluantes dans les sols et pour la fabrication des boues de forage.
- **Bentonite calcique (à base de calcium)** ou bentonite du sud qui est la plus courante et qui ne possède pas de propriétés de gonflement, mais sa teneur élevée en ion échangeable en particulier Mg^{2+} , lui confère une capacité d'adsorption très élevée, d'où son utilisation dans la production de terres décolorantes.

I.2. Colorants

I.2.1. Définition

Ce sont des composés chimiques naturels ou synthétiques généralement organiques. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage qui facilitent son utilisation.

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (400 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière coloré par réflexion sur un corps résulte de l'absorption d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores, plus ce dernier donne facilement un électron, plus la couleur est intense [6].

I.2.2. Types des colorants [7]

I.2.2.1. Colorants synthétiques

Un colorant est une substance qui possède des propriétés distinctes et spécifiques. Ces propriétés sont indépendantes les unes des autres. Ils sont fabriqués à partir de molécules telles que le benzène, qui est obtenu par la distillation de la houille.

I.2.2.2. Colorants naturels

Les colorants naturels proviennent d'éléments naturels extraits par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Ils sont largement répandus, particulièrement dans les plantes, les micro-organismes et les corps des animaux.

I.2.3. Classification des colorants [8]

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

- ✓ Classification chimique selon la structure chimique du colorant (groupe chromophore).
- ✓ Classification tinctoriale selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur (groupe auxochrome).

Le tableau I.1 résume ces deux modes de classifications des colorants :

Tableau I. 1: Classification des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
Anthra-quinoniques	Acides / basiques
Indigoïdes	Directs
Xanthènes	A mordants
Phtalocyanines	Réactifs
Nitrés et nitrosés	Azoïques insolubles
	Dispersés

I.2.4. Utilisation et application des colorants [6]

Les couleurs sont utilisés dans de nombreux domaines, y compris :

- Industrie textile
- Industrie des matières plastiques.
- Industrie du bâtiment (peintures, matériaux de construction, céramiques...etc).
- Encre des imprimeries.
- Industrie pharmaceutique et cosmétiques.
- Industrie agroalimentaire.
- Utilisés pour des carburants et des huiles.

I.2.5. Toxicité des colorants [9]

Les colorants utilisés dans les industries sont stables à la lumière et non biodégradables. Ils peuvent aussi résister à la digestion aérobie. En général, ils modifient la nature de l'eau et inhibent la pénétration de la lumière et donc réduisent le processus de photosynthèse des plantes aquatiques. L'effet de ces colorants dans l'environnement peut provoquer des sous-produits dangereux par hydrolyse, oxydation...etc. La plupart des colorants sont toxiques et certains sont cancérogènes.

Pour notre travail, nous avons choisi la fuchsine basique qui est un colorant cationique en raison de sa solubilité dans l'eau.

I.3. Fuchsine basique

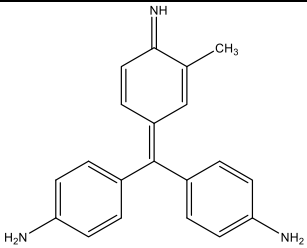
I.3.1. Définition

La fuchsine est un colorant de couleur rouge. Dans certains cas, elle peut virer au violet (fuchsia). Elle est utilisée dans la coloration de Gram, une coloration qui permet d'obtenir des informations sur les bactéries présentes dans une substance. En radiothérapie, elle sert à réaliser des tracés (tatouages) [2].

I.3.2 Propriétés physico-chimiques de la fuchsine basique

Les propriétés de la FB sont récapitulées dans le tableau I.2 :

Tableau I. 2: Propriétés physico-chimiques et structure de la fuchsine basique

Structure chimique	
λ_{\max} (nm)	545
Aspect physique	Poudre verte
Synonyme	Rouge basique 9, Magenta O
Masse moléculaire (g. L⁻¹)	337.85
Formule chimique	C ₂₀ H ₂₀ N ₃ , HCl

I.4 Adsorption

I.4.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface qui est observé lorsque les molécules d'un fluide (adsorbat) entrent en contact avec une phase solide (adsorbant). Les interactions entre les deux éléments provoquent une « fixation » des molécules sur la surface du solide et l'apparition d'une phase plus dense dénommée phase adsorbée. En fonction de la nature de ces interactions le phénomène d'adsorption est identifié comme physisorption ou chimisorption.

I.4.2 Types d'adsorption [10]

Les interactions adsorbat-adsorbant mettent en évidence deux types d'adsorption :

- 1. Adsorption physique (physisorption) :** un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique (Van der Waals). Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules, elles correspondent à des énergies faibles de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température.
- 2. Adsorption chimique (chimisorption) :** un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce transfert détruit l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole.

I.4.3 Mécanisme d'adsorption

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3-Diffusion de surface, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

4- Adsorption proprement dite.

I.4.4 Facteurs influençant l'adsorption

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

1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

- Surface spécifique : cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.
- Porosité : liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.
- Polarité : solides polaires (gels de silice et différentes argiles) adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires (charbon, graphite) adsorbent les corps apolaires.

2. Facteurs caractérisant l'adsorbât

Les caractéristiques de l'adsorbât ont un impact considérable sur le phénomène d'adsorption. Plus particulièrement : poids moléculaire et structure moléculaire, polarité, solubilité, concentration et point d'ébullition.

3. Facteurs liés aux conditions opératoires

Plusieurs paramètres opératoires ont une influence sur l'adsorption tel que : pH de la solution, forces ioniques, température de la solution, temps de contact entre adsorbât-adsorbant, concentration initiale de l'adsorbât et masse de l'adsorbant.

I.4.5 Isothermes

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbât sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide $q_e = f(C_e)$.

La quantité adsorbée peut aussi s'exprimer en pourcentage d'adsorption (R en %) en utilisant l'équation :

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

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equation I. 2}$$

Avec :

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

R : Rendement d'adsorption (%)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg. L⁻¹).

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

V : Volume de la solution (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

I.4.6 Classification des isothermes

Selon la classification de Giles et al (Figure I. 2), les isothermes d'adsorption sont divisées en quatre classes principales en fonction de la pente initiale.

- **Type L (Langmuir)** : les plus fréquentes, elles indiquent que l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile à mesure que le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente.
- **Type S (Sigmoïde)** : À faible concentration, elles présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules.
- **Type H (haute affinité)** : Partie initiale presque verticale indiquant une quantité adsorbée importante à des concentrations quasi nulles du soluté dans la solution. Cela se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Type C (partition constante)** : Partie initiale linéaire suggérant une pénétration du soluté dans la structure poreuse de l'adsorbant.

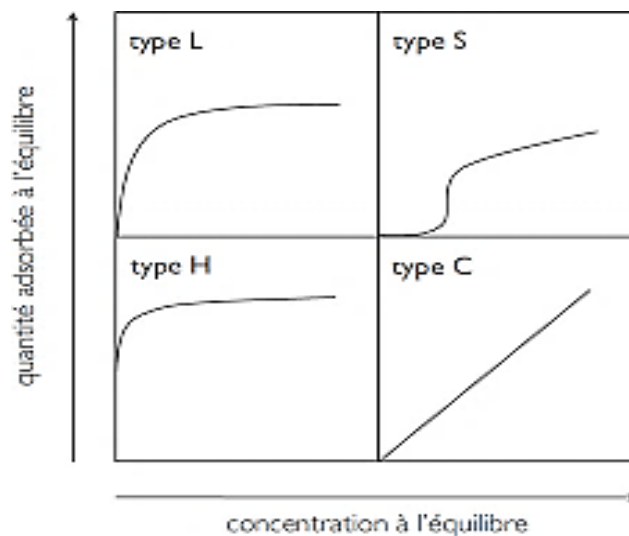


Figure I. 2: Classification des isothermes

I.4.6 Modélisation des isothermes d'adsorption [11]

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus répondus, on distingue :

I.4.6.1 Isotherme de Langmuir [12]

La théorie de l'isotherme de Langmuir suppose que l'adsorption est monocouche et a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant, l'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad \text{Equation I. 3}$$

Avec :

q_m : Capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant (mg. g⁻¹).

K_L : Constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (L. mg⁻¹).

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation R_L défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad \text{Equation I. 4}$$

I.4.6.2 Isotherme de Freundlich [11]

Le modèle simple et empirique de Freundlich, est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre les molécules adsorbées. La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad \text{Equation I. 5}$$

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

$1/n$: Constante adimensionnelle donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

I.4.6.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, cette isotherme est généralement présentée par l'équation suivante :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad \text{Equation I. 6}$$

Avec :

$$B_T = \frac{RT}{b_T} \quad \text{Equation I. 7}$$

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

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

R : Constante des gaz parfaits (J. mol⁻¹. K⁻¹).

T : Température absolue (K).

b_T : Constante de l'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J. mol⁻¹).

I.4.7 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lesquels nous présentons les suivants :

I.4.7.1 Modèle cinétique pseudo-première ordre

L'équation du modèle cinétique du premier ordre (modèle Lagergren) est de la forme :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad \text{Equation I. 8}$$

Avec

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant 't' (mg. g⁻¹).

k_1 : Constante cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption (min⁻¹).

I.4.7.2 Modèle de pseudo second ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad \text{Equation I. 9}$$

k_2 : Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

I.4.7.3 Modèle de la diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)

Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = K_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad \text{Equation I. 10}$$

Où :

k_{id} : Constante de vitesse intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$).

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

I.4.8 Thermodynamique d'adsorption [7]

Le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un phénomène d'échange thermique qui peut être soit exothermique ou endothermique. Afin que le système soit complètement identifié à l'équilibre thermodynamique, les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equation I. 11}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln} K_d \quad \text{Equation I. 12}$$

$$\text{Ln} K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equation I. 13}$$

Avec :

K_d : Constante de distribution ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Chapitre II

Partie expérimentale

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de recherche de département de génie des procédés à l'université Amar Telidji à Laghouat. L'objectif de cette étude était d'évaluer la capacité d'une bentonite brute à éliminer la fuchsine basique d'une solution aqueuse et d'optimiser les conditions opératoires.

II.1. Produits et Matériels

Les produits et matériels utilisés pour réaliser ce travail sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1: Produits et matériels

Produits	Matériels
- Bentonite brute	- Etuve
- Fuchsine basique	- Balance (SCALTEC)
- Hydroxyde de sodium NaOH (97%)	- UV-visible (UV-Line 9400 SECOMAM)
- Acide chlorhydrique HCl (37%)	- Centrifugeuse (OHAUS)
- Eau distillée	- Bain agitateur (NUVE ST30)
	- pH mètre (OHAUS)
	- Verrerie courante de laboratoire

II.2. Préparation des réactifs

II.2.1. Adsorbant utilisé

La bentonite utilisée dans ce travail provient du gisement de Hammam Boughrara situé à Maghnia. Sa surface spécifique moyenne est d'environ $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

II.2.2. Préparation des solutions de FB

Nous avons préparé une solution mère en dissolvant 0,1 g du colorant (fuchsine basique) dans 100 ml d'eau distillée. Après avoir dilué cette dernière, nous avons obtenu des solutions filles de différentes concentrations.

II.3. Analyse par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative utilisée pour mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique en solution. Cette absorption est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre, préalablement calibré sur la longueur d'onde d'absorption spécifique de la substance étudiée.

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible pour déterminer quantitativement la concentration des espèces absorbantes dans ce domaine spectral, en utilisant la loi de Beer-Lambert qui établit une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes selon la relation suivante :

$$A = \varepsilon.l.C = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equation II. 1}$$

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé (mg. L^{-1}).

I, I₀ : Intensités du faisceau émergent et incident respectivement.

ε : Coefficient d'extinction moléculaire ($\text{L. mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

l : Epaisseur de la cuve.

II.3.1. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max})

La longueur d'onde maximale d'absorption λ_{max} a été déterminée en établissant le spectre d'absorption d'une solution de colorant à une concentration donnée, après un balayage spectral dans la plage visible de 400 nm à 800 nm. Pour la fuchsine basique, la longueur d'onde maximale d'absorption a été trouvée à 545 nm.

II.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée. Pour cela, des mesures ont été effectuées sur des solutions préparées par dilution, couvrant une gamme de concentrations allant de 1 mg. L^{-1} à 7 mg. L^{-1} . En traçant la courbe d'étalonnage (Figure II.1), nous avons pu visualiser la relation entre la concentration du colorant et l'absorbance de la lumière établissant ainsi le domaine de linéarité. Ce processus nous permettra ensuite d'analyser avec précision des échantillons inconnus.

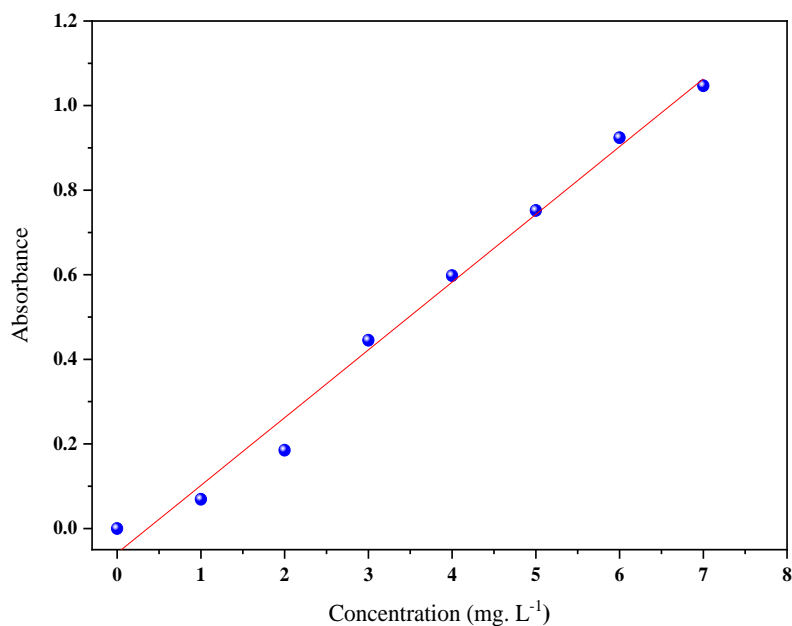


Figure II. 1: Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de FB ($\lambda_{\max}=545$ nm)

Selon la figure ci-dessus, la courbe d'étalonnage est représentée par une droite, avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,989. Cette droite démontre une linéarité satisfaisante, confirmant ainsi que la loi de Beer-Lambert est respectée. Les caractéristiques de la régression linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II. 2: Caractéristiques de la régression linéaire de FB

Composé	Equation	Coefficient de corrélation R^2
Fuchsine basique (FB)	$Y = 0.1602x - 0.0582$	0.989

II.5. Protocoles expérimentaux

II.5.1 Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption de la fuchsine basique sur la bentonite a été menée en réaction discontinue dans un système batch. Ce système comprenait une quantité de bentonite et 50 ml d'une solution du colorant à une concentration initiale de 30 mg. L⁻¹, soumis à une agitation continue à 250 tr. min⁻¹ dans un bain agitateur.

Différents prélèvements sont effectués et la séparation des phases a été réalisée par centrifugation pendant 5 minutes à $3000 \text{ tr. min}^{-1}$, suivie de l'analyse du filtrat par spectrophotométrie UV-visible.

II.5.2. Effet de la masse

Pour étudier l'impact de la quantité de bentonite sur l'adsorption du FB, des doses de bentonite allant de 5 mg à 50 mg ont été mélangées avec des solutions de FB à 30 mg. L^{-1} . Ces expériences ont été menées à température ambiante et au pH naturel de la solution.

La Figure II .2 représente la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la masse de bentonite $q_e, R (\%) = f(m)$:

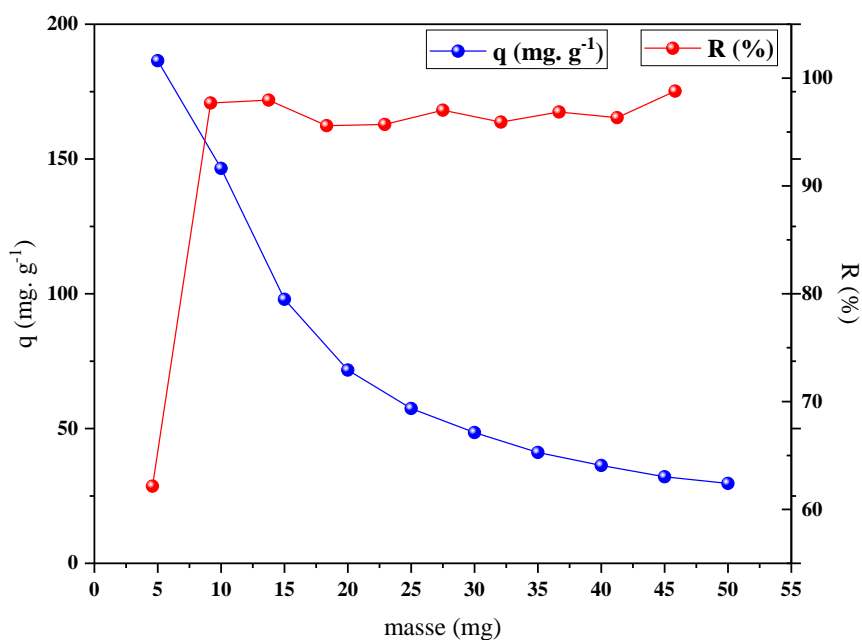


Figure II. 2 : Effet de la masse sur l'adsorption du FB par la bentonite
($V = 50 \text{ ml}$, $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20 \text{ °C}$, $\text{pH} = 7$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$).

D'après la figure précédente, le rendement augmente avec la masse d'adsorbant ajoutée, mais seulement jusqu'à une certaine limite (15 mg). Par ailleurs, au-delà de cette limite, on remarque que la quantité adsorbée diminue légèrement. Cela s'explique de la façon suivante : Lorsque la masse d'adsorbant est faible, les molécules du colorant peuvent facilement atteindre les sites d'adsorption mais quand la masse d'adsorbant devient trop importante, les particules ont

tendance à s'agglomérer. Cela réduit la surface d'adsorption accessible et fait donc diminuer la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant [13].

Donc il existe une quantité optimale d'adsorbant au-delà de laquelle l'adsorption du colorant n'augmente plus, voire diminue légèrement.

II.5.3. Effet du temps de contact

Ce paramètre détermine la durée pendant laquelle les molécules de colorant et les sites actifs de la bentonite interagissent et de déterminer les conditions optimales pour maximiser l'efficacité de ce processus d'élimination.

Pour étudier la cinétique d'adsorption de FB par la bentonite, nous avons initié le processus en mélangeant une solution de 50 ml ayant une concentration de 30 mg. L⁻¹ avec 15 mg de bentonite. Par la suite, des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps allant de 1 minute à 2 heures d'agitation. La Figure ci-dessous présente la relation entre la quantité adsorbée et le temps d'agitation, représentée par $q_t=f(t)$.

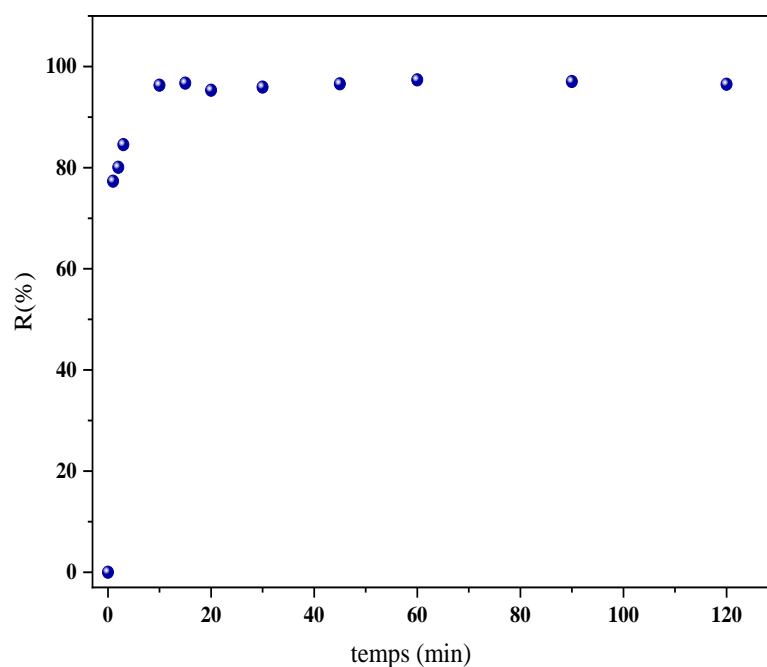


Figure II. 3 : Effet de temps de contact d'adsorption du FB par la bentonite ($V = 50$ ml, $C_0 = 30$ mg. L⁻¹, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 15$ mg, $\text{pH} = 7$, $v = 250$ tr. min⁻¹)

La figure met en évidence une augmentation significative de l'adsorption au cours des premières minutes de contact, atteignant environ **77,33%** après **1** minute, par la suite, un état d'équilibre est atteint après **10** minutes d'agitation, avec une quantité adsorbée stabilisée à environ **96,29%**, restant presque constante jusqu'à la fin de l'expérience. D'après les résultats obtenus, il semble y avoir deux phases distinctes dans le processus de fixation de la fuchsine basique sur la bentonite. La première phase est rapide, ce qui peut s'expliquer par la disponibilité abondante des sites actifs à la surface de la bentonite. Ensuite, le processus ralentit jusqu'à atteindre un état stable après environ 10 minutes, correspondant à un équilibre où tous les sites sont occupés, conduisant à la saturation de l'adsorbant et à la disparition partielle du colorant de la solution [14].

Pour la suite de notre travail, nous avons opté pour un temps d'équilibre égal à 20 minutes.

II.5.4. Effet du pH

Pour mettre en évidence l'importance du pH dans la fixation de la FB sur la bentonite, nous avons conduit des expériences d'adsorption à une concentration de 30 mg. L^{-1} en présence d'une dose de bentonite brute de 15 mg. Le pH a été ajusté dans une plage de 2,5 à 8,2 et maintenu constant pendant les 20 minutes d'agitation en utilisant de l'hydroxyde de sodium (NaOH 0,1 M) ou de l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M). Les résultats sont illustrés dans la figure suivante :

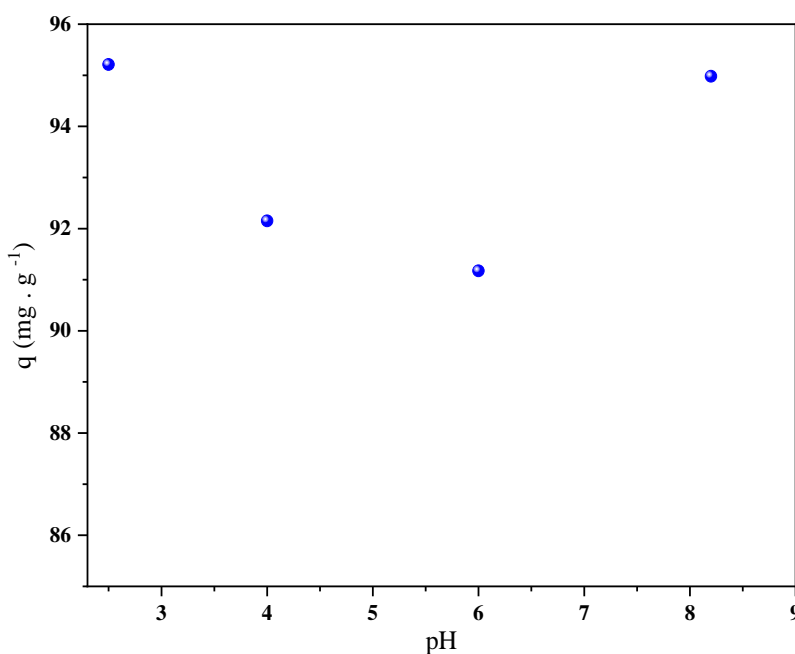


Figure II. 4 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du FB par la bentonite
($V = 50 \text{ ml}$, $C_0 = 30 \text{ mg. L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $m = 15 \text{ mg}$, $t_{\text{eq}} = 20 \text{ min}$, $v = 250 \text{ tr. min}^{-1}$)

Les résultats présentés sur la figure montrent que la quantité maximale adsorbée est à $\text{pH}=2,5$ avec une quantité d'élimination de $95,21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Au-delà du $\text{pH}=2,5$ à 6, la diminution de la quantité adsorbée est probablement due à l'augmentation de la concentration en ions H^+ présents dans la solution qui entoure la bentonite et réduit ainsi l'accès du colorant à la surface de l'adsorbant.

Lorsque le pH augmente de 6 à 8,2, nous observons une augmentation de la quantité adsorbée, ce qui peut être attribuée à une diminution de la concentration en ions H^+ présents dans la solution et augmentation des ions OH^- , ce qui facilite ainsi l'accès du colorant à la surface de l'adsorbant [15].

II.5.5. Effet de la température

L'étude de l'influence de ce paramètre offre des informations essentielles sur les mécanismes régissant l'adsorption de la fuchsine basique par la bentonite. L'effet de la température a été étudié dans une plage de 20°C (293 K) à 50°C (323 K). La Figure illustre la variation des quantités d'adsorption en fonction de la température $q = f(T)$.

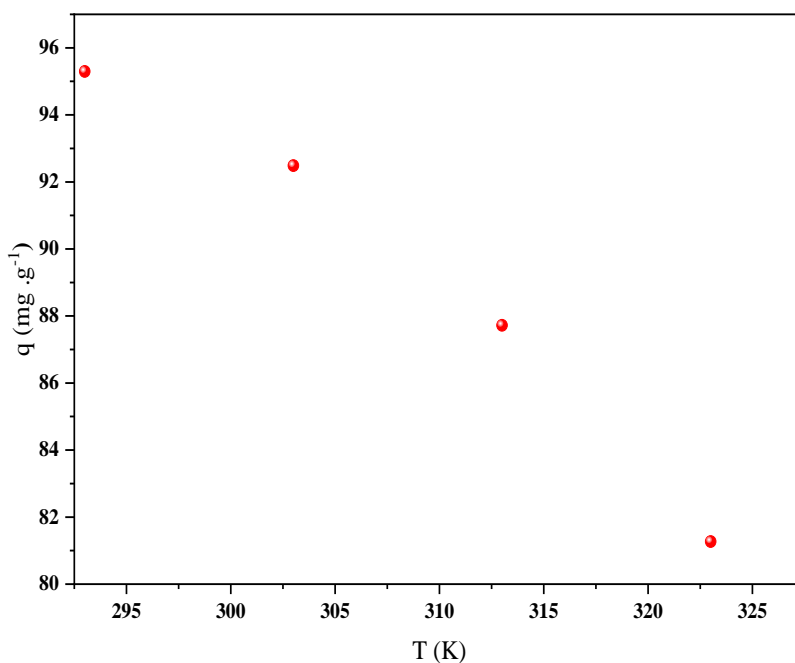


Figure II. 5 : Effet de la température de la solution sur la quantité de FB adsorbée par la bentonite. ($V = 50 \text{ ml}$, $C_0 = 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $m = 15 \text{ mg}$, $t_{\text{éq}} = 20 \text{ min}$, $v = 250 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$).

D'après la figure, on constate qu'une augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption du colorant qui passe de 95.29 mg. g⁻¹ à 81.26 mg. g⁻¹ dans la plage de température étudiée, cette baisse de capacité souligne que l'augmentation de la température entrave le phénomène d'adsorption. Ainsi, les performances les plus efficaces sont observées à une température ambiante, mettant en évidence que des conditions de température plus élevées ne favorisent pas le processus d'adsorption optimal de la fuchsine basique.[16]

II.5.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont essentielles pour concevoir et optimiser le processus d'adsorption. Ces courbes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

La figure suivante illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre $q_e = f(C_e)$.

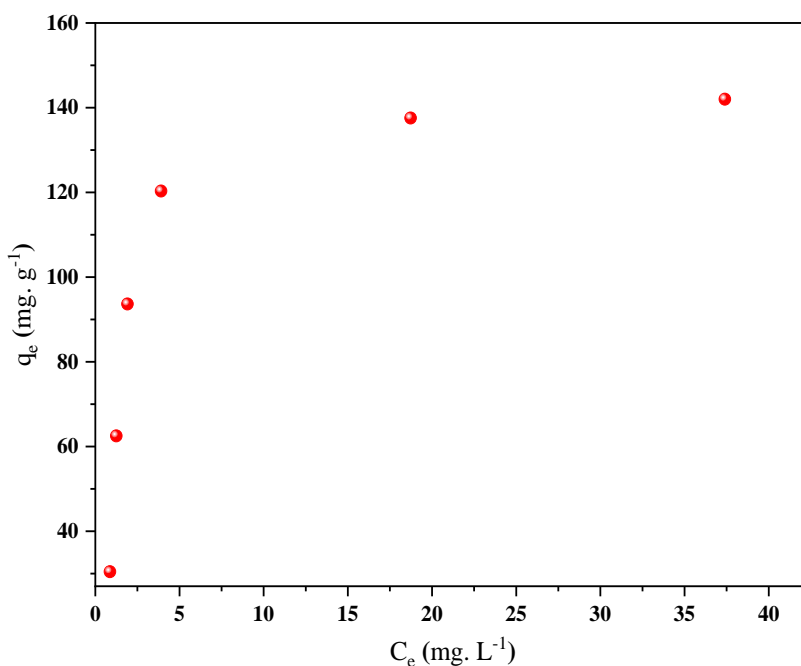


Figure II. 6 : Isotherme d'adsorption de FB par la bentonite.

($V = 50$ ml, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $m = 15$ mg, $t_{\text{eq}} = 20$ min, $v = 250$ tr. min⁻¹).

La figure II.6 montre que l'isotherme d'adsorption obtenu par l'expérience est conforme à l'isotherme de type L selon la classification de Gill et al, cela indique une augmentation des sites

d'adsorption de la bentonite quand la concentration en fuchsine basique augmente, ceci est un type caractéristique de l'adsorbant microporeux.

L'adsorption semble être de type mono-moléculaire, il y aurait donc de faibles interactions à la surface de la bentonite car le nombre de couches adsorbées ne peut pas croître librement [17].

II.6. Modélisation

II.6.1 Modèles cinétiques

II.6.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre PPO

Ce modèle décrit généralement les phénomènes qui se produisent lors des premières minutes du processus d'adsorption, les paramètres de ce modèle sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . Nous avons tracé $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (figure II. 7) pour tout le processus (a) et pendant les dix premières minutes (b) :

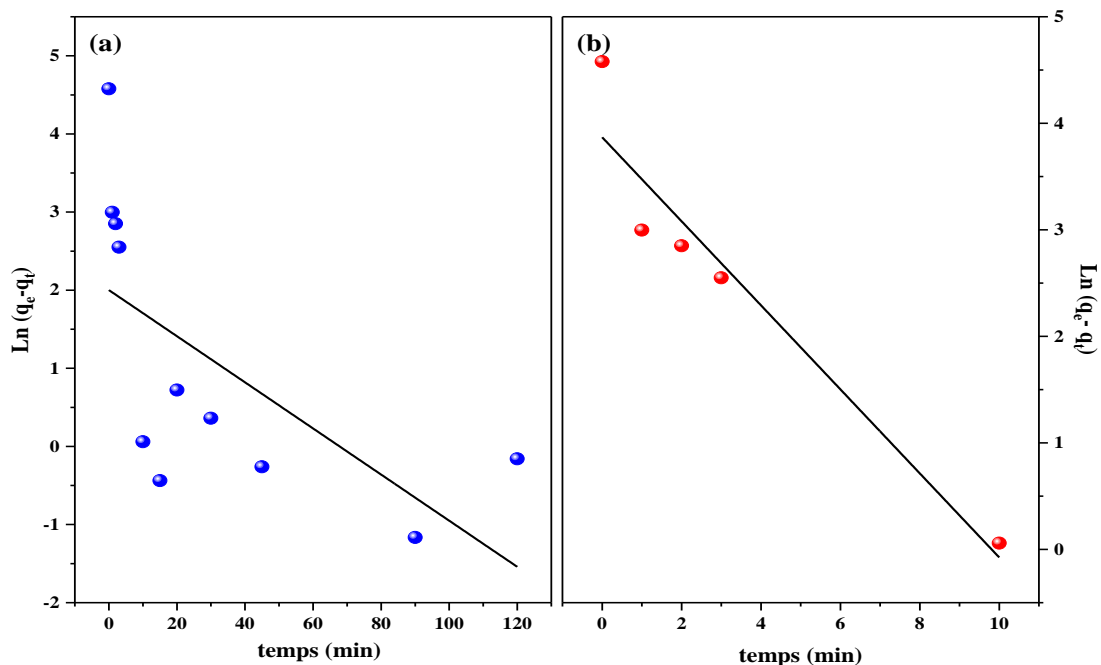


Figure II. 7 : Présentation graphique de l'équation de pseudo-premier-ordre.

II.6.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre PSO

On trace les droites données par (t/q_t) en fonction du temps (figure II. 8) :

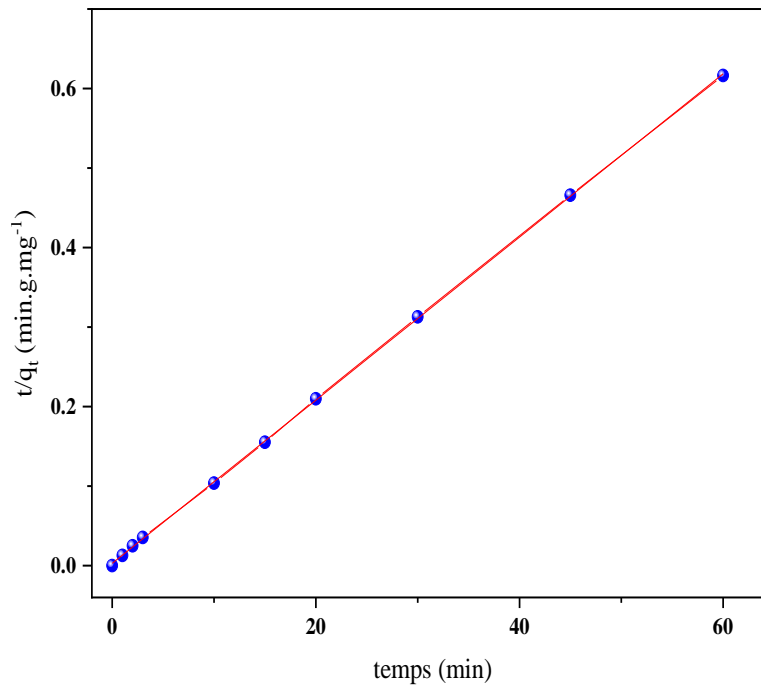


Figure II. 8 : Présentation graphique de l'équation de pseudo-second-ordre.

A partir de la figure, nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation excellent, qui est égal à 0.999.

II.6.1.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire DIP

En traçant q_t en fonction de $t^{1/2}$, on peut déterminer la constante k_{id} qui représente la pente et l'épaisseur de la couche limite C donnée par l'ordonnée à l'origine. Comme montre la figure suivante :

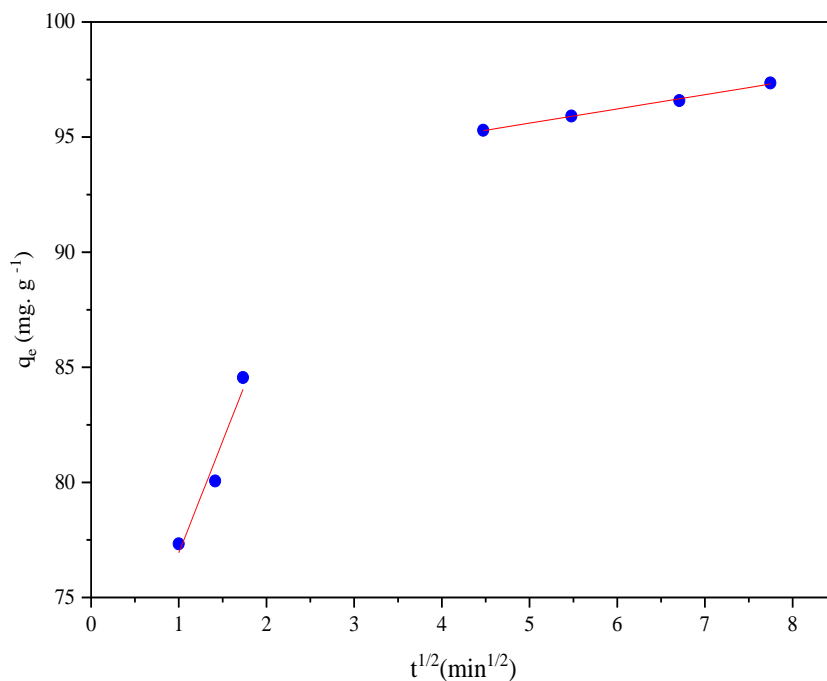


Figure II. 9 : Présentation graphique de l'équation de diffusion intra-particulaire.

Dans le tableau II.3, on trouve les différentes constantes des trois modèles étudiés et qu'on a pu les calculer à partir des courbes tracées précédemment.

D'après les données présentées dans le tableau ci-dessus, il est observé que l'adsorption de la FB par la bentonite suit parfaitement la cinétique du pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation $> 0,999$, il apparaît que la capacité d'adsorption expérimentale ($q_{e \text{ exp}} = 97.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) coïncide avec celle calculée théoriquement par ce modèle ($q_{e \text{ cal}} = 97.09 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et surpasser de loin les résultats obtenues par le modèle de pseudo-premier ordre car il représente un coefficient de corrélation très faible, ce qui montre que la cinétique d'adsorption de la FB par la bentonite n'est pas modélisée par ce modèle.

D'après le deuxième cas, on note une différence entre les courbes, où l'on pourrait préférer appliquer le pseudo-premier ordre seulement avant l'équilibre, où nous avons obtenu un coefficient de corrélation égal à 0.923 mais une quantité adsorbée calculée à l'équilibre égale seulement à **47.90** $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui n'est pas très satisfaisant [18].

Tableau II. 3 : Valeurs des constants et des coefficients de corrélation des différents modèles cinétiques

$q_{e, \text{exp}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	97.35	
Pseudo premier ordre		
	Global	Avant équilibre
$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.030	0.394
$q_{e, \text{cal}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	7.40	47.90
R^2	0.413	0.923
Pseudo second ordre		
$K_2 \text{ (g. mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0.037	
$q_{e, \text{cal}} \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	97.09	
R^2	0.999	
Diffusion intra-particulaire		
$K_{id1} \text{ (mg. g}^{-1}\text{. min}^{1/2}\text{)}$	9.707	
$C_1 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	67.23	
R_1^2	0.954	
$K_{id2} \text{ (mg. g}^{-1}\text{. min}^{1/2}\text{)}$	0.618	
$C_2 \text{ (mg. g}^{-1}\text{)}$	92.514	
R_2^2	0.996	

Pour la Diffusion Intra Particulaire, la courbe présente deux segments distincts ; cela indique que le mécanisme d'adsorption est contrôlé par deux étapes successives ; la première étape est rapide et attribuée au transfert de masse de la FB vers la surface externe de la bentonite, cette étape est caractérisée par une constante de vitesse K_{id1} élevée, alors que la seconde étape est plus lente et décrit la diffusion progressive de la FB à l'intérieur des pores de la bentonite. Cette étape est représentée par K_{id2} plus faible.

Les droites ne passent pas par l'origine, ce qui indique que ce mécanisme n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption et que ce dernier est complexe et implique plus d'un mécanisme.

Le paramètre C fournit des informations sur l'épaisseur de la couche limite : plus C est élevé, plus la couche limite est épaisse et contrôle le processus d'adsorption [19].

II.6.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude vise à déterminer les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de l'isotherme de sorption de FB par la bentonite, en plus de fournir des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption. Pour atteindre cet objectif, les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin sont utilisés, qui sont les plus couramment employés dans ce domaine. Ces modèles sont choisis en raison de leur capacité à décrire les isothermes d'adsorption de manière précise.

II.6.2.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé et appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes. Ce modèle théorique suppose une adsorption en monocouche sur des sites définis, équivalents et indépendants, avec un équilibre entre adsorption et désorption.

L'adsorption de la FB a été modélisée par ce dernier en traçant $C_e/q_e = f(C_e)$ (figure II. 10).

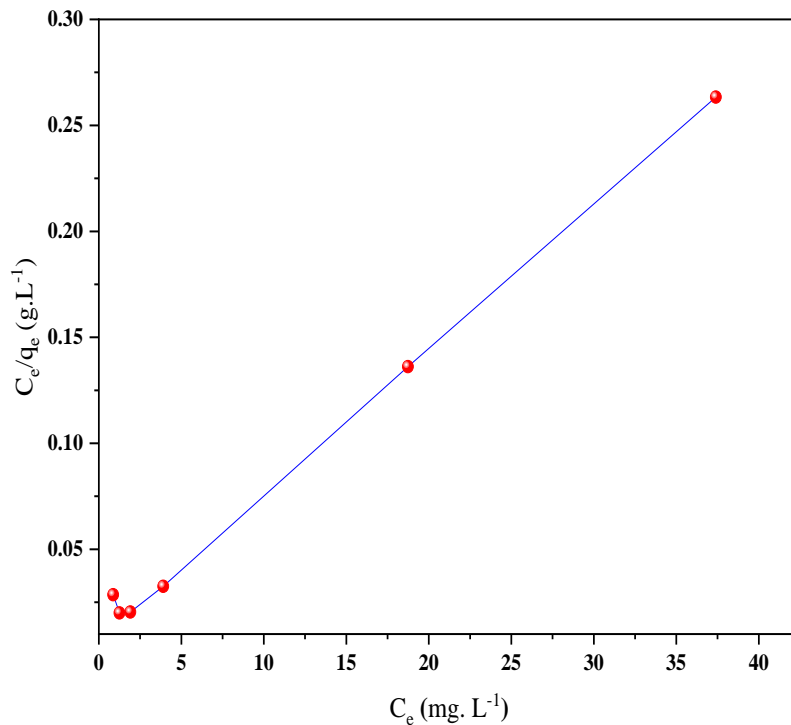


Figure II. 10 : Modélisation par l'équation de Langmuir de l'isotherme d'adsorption de la FB par la bentonite.

La figure ci-dessus montre une droite croissante indiquant une bonne correspondance entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir. Les constantes q_m et K_L sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite.

II.6.2.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme suppose que l'adsorption se produit sur une surface adsorbante hétérogène, c'est-à-dire une adsorption multicouche.

La figure ci-dessous représente l'isotherme de Freundlich, en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$:

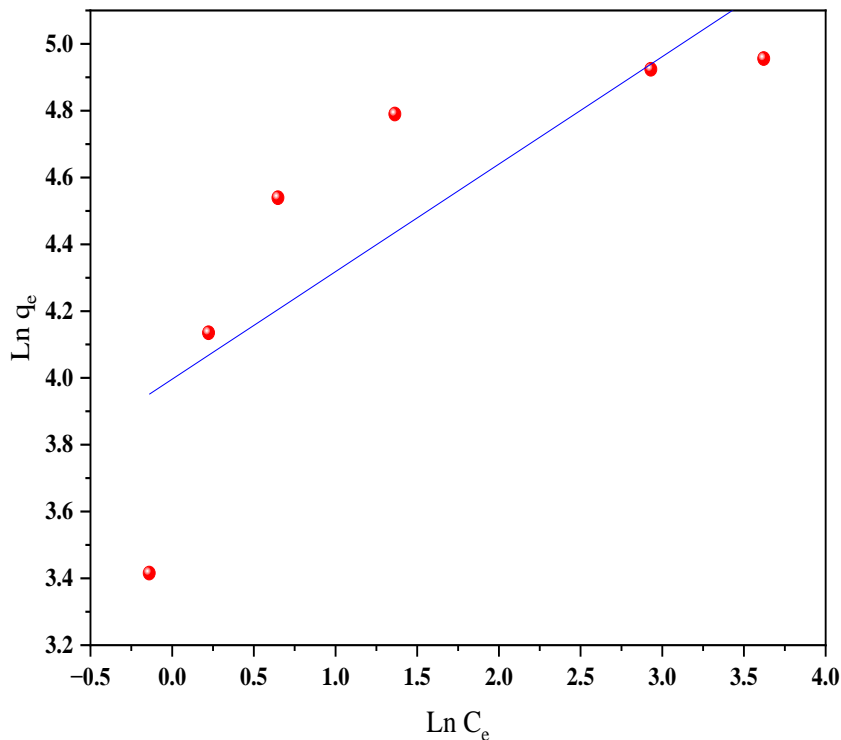


Figure II. 11 : Modélisation par l'équation de Freundlich de l'isotherme d'adsorption de la FB par la bentonite.

D'après la figure ci-dessus, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

II.6.2.2 Isotherme de Temkin

Cette isotherme suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire et que l'adsorption se caractérise par une répartition uniforme des énergies de liaison sur la surface adsorbante. Celle-là peut être obtenue par la représentation graphique de q_e en fonction de $\ln C_e$ (Figure II.12) :

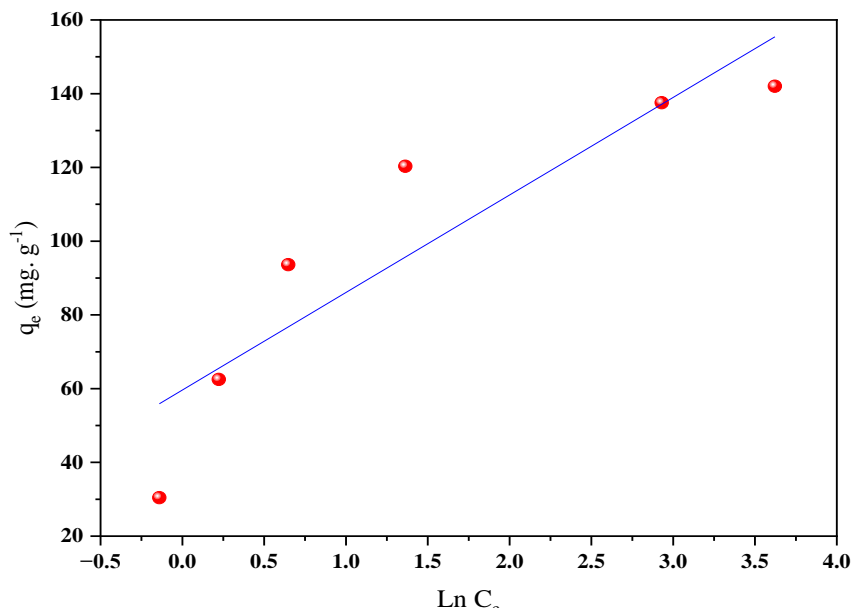


Figure II. 12 : Modélisation par l'équation de Temkin de l'isotherme d'adsorption de la FB par la bentonite.

Le tableau II.4 récapitule les différents coefficients de corrélation et constantes des trois modèles d'isothermes étudiés :

Tableau II. 4 : Constantes des modèles des isothermes calculées pour l'adsorption de FB sur la bentonite

Langmuir	
q_m (mg. g ⁻¹)	149.25
K_L (L. mg ⁻¹)	0.554
R^2	0.997
Freundlich	
K_F (mg. L ⁻¹)	54.40
n	3.11
R^2	0.677
Temkin	
B	26.46
K_T (L. mg ⁻¹)	9,522
b_T (J. mol ⁻¹)	92,078
R^2	0.824

Après avoir calculé les valeurs du facteur de séparation R_L pour les différentes concentrations, nous les avons regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II. 5 : Valeurs du facteur de séparation R_L

C_0 (mg. L ⁻¹)	10	20	30	40	50	60	70	80
R_L	0.15	0.083	0.057	0.043	0.035	0.03	0.025	0.022

D'après les données du tableau II.4, le mécanisme de rétention du colorant FB est mieux représenté par le modèle de Langmuir, ce modèle affiche un facteur de corrélation le plus élevé $R^2 = 0,997$, par rapport aux autres modèles. De plus, la quantité maximale adsorbée q_m est environ 149,25 mg. g⁻¹ ce qui confirme la favorabilité de cette isotherme.

Les valeurs calculées de R_L (Tableau II.5) sont comprises entre 0.022 et 0.15 ($0 < R_L < 1$) ce qui indique que l'adsorption est favorable par la bentonite étudiée.

En ce qui concerne l'exposant de Freundlich, la valeur calculée $1/n = 0,32$, inférieure à 1, indique que l'isotherme est de type L. Cependant, un coefficient de corrélation relativement faible, $R^2 = 0,677$, cela indique que ce modèle n'est pas très adapté pour représenter de manière précise et linéaire le processus d'adsorption.

Et pour Temkin, le coefficient de corrélation R^2 est de l'ordre de 0,824, cela signifie qu'il est relativement précis pour représenter les données expérimentales de l'adsorption de la fuchsine basique par la bentonite. Ce modèle a été utilisé aussi pour évaluer la chaleur d'adsorption liée à ce processus, en particulier à travers la constante b_T , les résultats ont montré que cette dernière était positive = 92.078 J. mol⁻¹, ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique [20].

II.7. Etude thermodynamique

Pour étudier le phénomène de thermodynamique de l'adsorption de FB sur la bentonite, on a tracé $\ln K_d = f(1/T)$. Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°), sont déterminés graphiquement et représentés sur la figure II. 13 :

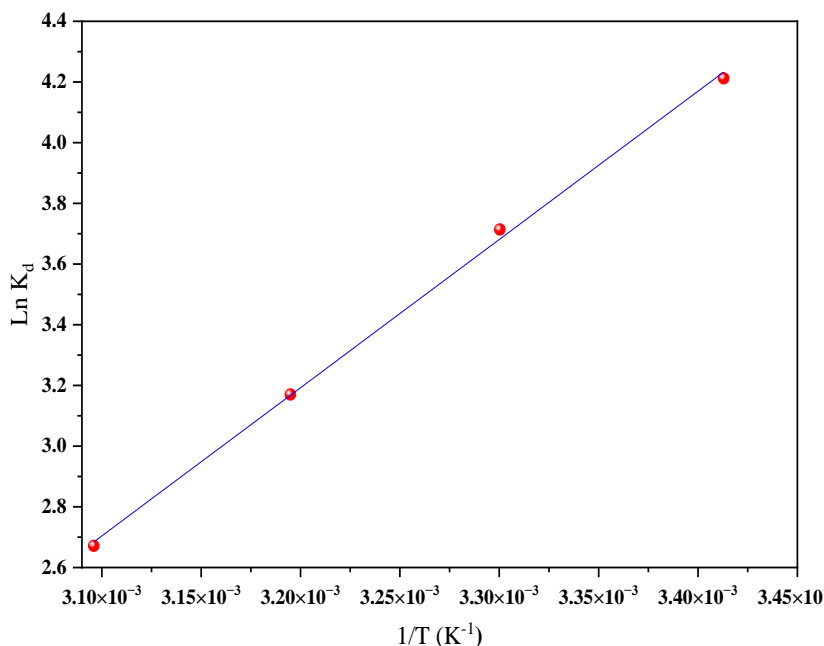


Figure II. 13 : Effet de la température sur la constante de distribution du phénomène d'adsorption de FB par la bentonite.

Le Tableau II. 6 fournit les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° , ΔG° et ΔS° déduites à partir de la figure ci-dessus.

Tableau II. 6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la FB par la bentonite.

T(K)	ΔH° (J. mol ⁻¹)	ΔS° (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	R ²	ΔG° (J.mol ⁻¹)
293	- 40.61396	-103.42	0.9988	-10311.9
303				-9277.63
313				-8243.43
323				-7209.23

La valeur négative de ΔH° confirme le caractère exothermique de l'adsorption, et la valeur négative de ΔS° suggère qu'il y a une diminution du caractère aléatoire à l'interface solution-solide dans la structure interne de l'adsorption de la FB par la bentonite, pour donner une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption. Ainsi, les valeurs négatives de ΔG° ont été observées pour toutes les températures, ce qui indique que le processus est spontané et favorisé à ces températures [21].

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude examine l'utilisation de la bentonite pour éliminer la fuchsine basique des solutions aqueuses dans des conditions discontinues. Nous avons analysé les effets de divers paramètres tels que la concentration initiale, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH et la température de la solution.

En utilisant des modèles cinétiques tels que le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire, ainsi que des modèles d'isothermes d'équilibre comme Langmuir, Freundlich et Temkin, nous avons évalué l'efficacité de l'adsorption et les paramètres thermodynamiques associés.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'augmentation de la quantité d'adsorbant a entraîné une réduction de la quantité de colorant adsorbée, ce qui laisse entendre que les sites d'adsorption ne sont pas saturés.
- Une corrélation positive a été observée entre l'augmentation du pH dans un intervalle spécifique (6 à 8.2) et l'efficacité d'adsorption, résultant de l'attraction électrostatique entre la surface chargée négativement de la bentonite et le colorant chargé positivement.
- La température a été identifiée comme un facteur influençant l'efficacité d'adsorption, montrant une diminution de l'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Les études cinétiques ont révélé une adsorption rapide avec un équilibre atteint en 10 minutes, le modèle pseudo-second ordre étant le mieux adapté, suggérant que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'étape limitante unique.
- L'analyse des isothermes d'adsorption a montré une concordance avec le modèle de Langmuir (type L), avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 > 0.997$) et une capacité d'adsorption maximale de 149.25 mg. g⁻¹.
- Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔG° , et ΔS°) ont indiqué un processus d'élimination exothermique, spontané, avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution.

En conclusion, la bentonite s'avère être un adsorbant efficace et peu coûteux pour éliminer les colorants cationiques des eaux usées. Son utilisation présente un grand intérêt pour le traitement

des effluents industriels colorés. Des recherches supplémentaires pourraient être menées pour optimiser les conditions d'adsorption et explorer d'autres aspects de ce processus par exemple :

- L'étude de l'effet des co-ions présents dans la solution sur l'adsorption.
- Examiner l'influence de la taille des particules d'adsorbant sur l'efficacité.
- Evaluer la réutilisation de la bentonite pour des applications durables.

Ouvrant ainsi des perspectives pour des applications environnementales plus larges.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Nasri, H., S. Baha, and O. Khelifi, *Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants*. 2020, Université Ahmed Draia-ADRAR.
2. Mabrouki, H., *Elimination d'un polluant organique (Basic Fuchsin) par $2O_2/H_2O_2$ procédé Fenton (Fe)*.
3. Foasso, C., *Histoire de la sûreté de l'énergie nucléaire civile en France (1945-2000): technique d'ingénieur, processus d'expertise, question de société*. 2003, Lyon 2.
4. Babahoum, N. and M. Ould Hamou, *Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications*. BMC chemistry, 2021. 15: p. 1-11.
5. Tobbal Seghir, M., *Utilisation d'un SIG pour prospection et la hiérarchisation de la Bentonite dans le Bas-Chélif*. 2012.
6. Crepy, M., *Dermatoses professionnelles aux colorants*. Documents pour le médecin du travail, 2004(100): p. 565-576.
7. Lot, A., A. Bared, and F. Saidani, *Adsorption d'un colorant cationique (le jaune d'or GL200 par un lichen (*pseudevernia furfuracea* (L.) zopf)*. 2019.
8. Guivarch, E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*. 2004, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019).
9. Sahoo, T.R. and B. PreLOT, *Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology*, in *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*. 2020, Elsevier. p. 161-222.
10. Kanouri, R. and A. Labide, *Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia*. 2013.
11. Lachebi, S., *Elimination des métaux lourds par biosorption sur les péricarpes de glands de chêne vert (*Quercus-Ilex*)*. 2017, Université M'Hamed Bougara: Faculté des sciences de l'ingénieur.
12. Kadari, M., *Etude de l'élimination de quelques éléments toxiques par différents extractants*. 2016.

13. Bakass, M., A. Mokhlisse, and M. Lallemand, *Adsorption et desorption de l'eau vapeur sur un polymère polyacrylique superabsorbant IV. Effet de la masse sur les cinétiques d'adsorption et de désorption*. *Thermochimica acta*, 1997. 290(2): p. 227-238.
14. Saad, S., S.B. Amor, and A.B. Slimane, *Comparative study between adsorbents based on magnetic nanoferrite. Application to the removal of methyl orange from wastewater*. 2021.
15. Batana, F.Z., H.D. Bouras, and H. Aouissi, *Biosorption Of Congo Red And Basic Fuchsin Using Micro Fungi Fusarium Oxysporum F. Sp. Pisi As A Biosorbent: Modeling Optimization And Kinetics Study*. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2022. 65(131): p. 225-235.
16. Sakr, F., et al., *Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)*. *Journal of materials and Environmental Science*, 2015. 6(2): p. 397-406.
17. Sadki, H. and K.Z.M. Saidi, *Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution)*. *Environ. Sci*, 2014. 5(S1): p. 2060-2065.
18. Benjelloun, M., et al., *Recent advances in adsorption kinetic models: their application to dye types*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021. 14(4): p. 103031.
19. Batana, F., M. Taouti, and A. Guibadj, *Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée*. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 2019. 5(4).
20. Nandiyanto, A.B.D., et al., *Isotherm adsorption characteristics of carbon microparticles prepared from pineapple peel waste*. *Communications in Science and Technology*, 2020. 5(1): p. 31-39.
21. Batana, F.Z., M.N. Rebizi, and A. Guibadj, *Algerian Bentonite Bridged for removes cationic dye from aqueous solutions by adsorption: Modelling, optimization and kinetics study*. *International Journal of Advanced Studies in Computers, Science and Engineering*, 2022. 11(3): p. 11-27.

عنوان المذكرة: دراسة تجريبية لامتنزاز صبغة كاتيونية بواسطة البنتونيت

اللقب: رابحي
الاسم: فاطمة الزهراء
المؤطر: بطانة
المؤطر المساعد: بريشي
الزاوي
رانية لينا
فاطمة الزهراء
نور الهدى

ملخص: تهدف هذه الدراسة إلى إزالة الصبغة الموجبة، الفوشين الأساسي (ف أ)، من خلال الامتنزاز بالبنتونيت بتكلفة منخفضة في دفعة واحدة. تم تحديد الظروف المثالية للامتصاص من خلال تغيير الكمية الممتازة، وتركيز الصبغة، ودرجة الحرارة المحيط، ودرجة الحموضة. وكانت النتائج التي تم الحصول عليها عالية ومرضية، تم إزالة ال (ف أ) تماما تقريبا في ظل الظروف التالية: وقت التلامس كان 10 دقائق، درجة حرارة 20 درجة مئوية، ودرجة الحموضة من 6 إلى 8.2. إيسوترم الامتنزاز تم تركيبها بشكل جيد بنموذج لانجمير. يكشف تعديل البيانات الحركية لامتنزاز ال (ف أ) بواسطة البنتونيت أنه يتبع حركية الدرجة الثانية الزائفة وأن الانتشار داخل الجسيمات ليس الخطوة الوحيدة المقيدة. كما أشارت معاملات الديناميكية الحرارية إلى أن الامتنزاز طارد للحرارة وعفوي ويحدث مع زيادة بالترتيب في الواجهة الصلبة والسائلة.

كلمات مفتاحية: امتزاز، فوشين قاعدي، ايزوترم، حركية، ديناميكا حرارية.

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

Name: RABHI ZAOUI **First name:** Fatima Zahra Rania Lina **Directed by:** BATANA Fatima Zohra **Co-directed by:** BRICHI Nour Elhouda

Abstract: This study aims to remove a cationic dye, Basic Fuchsin (FB), through adsorption onto a low-cost bentonite in batch mode. The optimal operating conditions for adsorption were identified by varying the amount of adsorbent, dye concentration, ambient temperature, and solution pH. The results obtained were highly satisfactory, with FB being almost completely eliminated under the following optimal conditions: a contact time of 10 minutes, a temperature of 20°C, and a pH range of 6 to 8.2. The adsorption isotherm fitted well to the Langmuir model. The adjustment of the kinetic data for the adsorption of FB by bentonite reveals that it follows pseudo-second-order kinetics and that intra-particle diffusion is not the only limiting step. The calculated thermodynamic parameters indicated that the adsorption is exothermic, spontaneous, and occurs with an increase in order at the solid-liquid interface.

Key words: Adsorption, Basic Fuchsin, bentonite, isotherm, kinectic, thermodynamic

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

Nom : RABHI ZAOUI **Prénom :** Fatima Zahra Rania Lina **Encadreur :** BATANA Fatima Zohra **Co-encadreur :** BRICHI Nour Elhouda

Résumé : Cette étude vise à éliminer un colorant cationique la Fuchsine basique (FB) par adsorption sur une bentonite de faible coût en mode batch. Les conditions opératoires optimales d'adsorption ont été identifiées en faisant varier la quantité d'adsorbant, la concentration du colorant, la température du milieu et le pH de la solution. Les résultats obtenus étaient très satisfaisants, la FB était presque éliminée dans les conditions optimales suivantes : temps de contact 10 minutes, température de 20°C et un pH variant de 6 à 8,2. L'isotherme d'adsorption s'est bien ajustée au modèle de Langmuir. L'ajustement des données cinétiques de l'adsorption de la FB par la bentonite révèlent qu'elle est du pseudo second ordre et que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante. Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré que l'adsorption est exothermique, spontanée et se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide liquide.

Mots clés : Adsorption, fuchsine basique, bentonite, isotherme, cinétique, thermodynamique

Le résumé doit être rédigé en deux langues différentes au moins