



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de

La Recherche Scientifique

Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued

Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Science et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par :

Bennadji Fatma Zohra & Radouani Fatma Zohra

Thème

Soutenu le 04/06/2017

*L'élimination de méthyle
orange par adsorption sur
l'Argile Natural*

Devant le Jury :

Madame K. Ahmouda

Président

Université d'El Oued.

Mr A. Guerram

Examinateur

Université d'El Oued.

Mr Rouahna Noureddine

Rapporteur

Université d'El Oued

2017/2018

 Liste des symboles

Liste des symboles		
Symbole	Signification	Unité
CEC	la capacité d'échange cationique	
MO	méthyle orange	
EP-Na	L'argile Natural-sodique	
IR	La spectroscopie Infra Rouge	
DRX	La diffraction des Rayons X	
UV	La spectroscopie -Visible	
qe	Quantité de l'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant	mg/g
qm	Capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité	mg/g
x	masse de l'adsorbat adsorbé	mg
C0	Concentration initiale du soluté	mg/l
Ce	Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption	mg/l
w	Pourcentage massique	%
V	Volume de la solution	l
m	Masse d'adsorbant utilisée	g
b	Constante de Langmuir	l/mg
k	Constante de Freundlich	mg ¹⁻ⁿ ln g ⁻¹
n	Constante de Freundlich	-
ρ	Densité apparente	g cm ³
ε _v	Porosité	%
T	Température	0C
t	Temps	min

Liste de figure

N°	Titre de la figure	Page
	CHAPITRE I : Définition et caractérisation	
Figure (I.1)	Structure générale d'une l'argile (caillière et al, 1982)	1
Figure (I.2.a)	Couche tétraédrique	2
Figure (I.2.b)	Couche octaédrique	2
Figure (I.3)	Schéma du feuillet 1/1	2
Figure (I.4)	Schéma du feuillet 2/1	3
Figure (I.5)	Texture des argiles	3
Figure (I.6)	Schéma de la structure de la kaolinite	4
Figure (I.7)	Schéma de la structure de la montmorillonite	5
Figure (I.8)	Schéma de la structure de la Illite	6
Figure (I.9)	Schéma de la Classification des argiles	6
Figure (I.10)	Schéma du pontage des argiles	9
Figure (I.11)	Méthyle orange	13
	Chapitre II: GENERALITES SUR L'ADSORPTION	
Figure (II.1)	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	14
Figure (II.2)	Classification des isothermes selon Brunauer et al.	16
	Chapitre III: PARTIE EXPERIMENTALE	
Figure (III.1)	photo d'appareil ILTFINITY -1 SHIMADZU	21
Figure (III.2)	Schéma d'un Spectroscopie UV-Visible	21
Figure (III.3)	photo d'appareil UV-Visible	22
	CHAPITRE IV: Résultats de caractérisation et application à l'élimination du méthyle orange	
Figure (IV -1)	Le spectre infrarouge d'argile brut et purifiée	31
Figure (IV -2)	détermination du point zéro charge d'argile purifiée	32
Figure (IV-3)	influence du pH sur l'adsorption du MO par argile purifiée	33
Figure (IV-4)	Effet de la masse de l'argile purifiée sur l'adsorption de MO	34
Figure (IV-5)	Effet de la concentration initiale du MO sur la quantité adsorbée	35
Figure (IV-6)	Cinétique d'adsorption du MO sur argile	35
Figure (IV-7)	a) Isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur l'argile modifiée, b) isotherme de type II.	36
Figure (IV-8)	Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO. a) modèle premier ordre. b) modèle deuxième ordre.	37
Figure (IV -9)	Modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre suivant: (a) le modèle de Langmuir, (b) le modèle de Freundlich, (c) modèle DKR.	39

Liste des tableaux

N°	Titre de tableau	Page
	CHAPITRE I : Définition et caractérisé	
Tableau (I. 1)	combine la surface spécifique et les valeurs de capacité d'échange de différentes familles de boues pour une solution neutre(pH = 7).	7
Tableau (I. 2)	La surface spécifique de quelques minéraux argileux	7
Tableau (I. 3)	Principaux groupes chromophores et auxo chromes	11
Tableau (I. 4)	Classification des colorants en fonction de leur utilisation	12
	CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption	
Tableau (II. 1)	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	15
	CHAPITRE IV: Résultats de caractérisation et application à l'élimination du méthyle orange	
Tableau (IV. 1)	Les paramètres des modes cinétique d'adsorption du MO sur l'argile purifiée	38
Tableau (IV. 2)	les résultats du calcul des paramètres des modèles étudiées.	40



Sommaire



Sommaire

Sommaire

	Introduction général	
	CHAPITRE I : Définition et caractérisation	
I.1	L'argiles	01
I.1.1	Définition	01
I.1.2	Structure des Argiles	01
I.1.3	Principales catégories des minéraux argileux	04
I.1.4	groupe des argiles	04
I.1.4.1	Les argiles non gonflant	04
I.1.4.2	Les argiles gonflant	05
I.1.5	classification de l'argile	06
I.1.6	Propriétés des argiles cationiques	06
I-6-1-1	la capacité d'échange cationique (CEC)	07
I-6-1-2	La surface spécifique	07
I-6-1-3	Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur	07
I.7	L'activation des Argiles	08
I.8	Pontage des argiles	08
I.1.9	Degré d'hydratation	09
I-2	COLORANTS	10
I-2-1	Historique	10
I-2-2	Définition	10
I-2-3	Classification des colorants	12
I-2-3-1	Colorants couramment utilisés	12
I-2-3-2	Toxicité des colorants	13
	Chapitre II :GENERALITES SUR L'ADSORPTION	
I-2	Adsorption	
I-2-1	Phénomène d'adsorption	14
I-2-1-1	adsorption physique	14
I-2-1-2	adsorption chimique	14
I-2-2	Isotherme d'adsorption	16
I-2-2-1	Classification des isothermes d'adsorption	16
I-2-3	Modèles des isothermes	18
	Chapitre III : Partie expérimentale	
	Introduction	20
II.2	Méthodes de caractérisation	20
II.2.1	La spectroscopie Infra Rouge (IR):	20
II.2.2	La spectroscopie UV-Visible:	21
II.3	Matériels	22

Sommaire

II.4	Mode opératoire	22
II.5	Étude expérimentale:	24
II-5-6-1	Modélisation des isothermes	28
	CHAPITRE IV: Résultats de caractérisation et application à l'élimination du méthyle orange	
IV-1-1	Domaine de 3700- 2900cm ⁻¹ (espace interlamellaire)	30
IV-1-2	Domaine de 1700 -1000cm ⁻¹ (anions compensateurs)	30
IV-1-3	Domaine de 1000-500 cm ⁻¹ (feuilleton)	30
IV -2	détermination du point zéro charge du argile purifiée :	31
IV-3	Étude de l'effet du pH sur l'adsorption :	33
IV-4	Effet de masse de l'adsorbant	34
IV-5	Effet de concentration initial du MO	36
IV-6	Etude cinétique d'adsorption (Temps de contact)	36
IV-7	Etude de l'isotherme d'adsorption	36
IV-8	Modélisation des résultats	37



Introduction générale



Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution. Les métaux lourds et les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vu de leur résistance à la biodégradabilité. [1]

Afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques, plusieurs procédés de traitement ont été développés. Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes les plus simple et efficace pour l'élimination des polluants de nature différents, notamment les polluants organiques (colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plomb, mercure...). Dans les dernières années, les chercheurs s'orientent aux développés de nouveaux adsorbants, qui sont abondants naturellement, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes tel que des bio- adsorbants et l'argile est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple à utiliser. Il a également été démontré qu'une série d'études ont été appliquées à des échantillons prélevés dans plusieurs régions à partir desquelles leur capacité à absorber les différents types de pigments que nous citons sur mémoire; Gomri Fatima" Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols"et Lassoued Hayat "Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires: Application à l'élimination des cations Co^{2+} "et M.BOUHAMD, O.DIA "étude de l'élimination du colorant Rouge congo par l'adsorption sur des matériaux argileux".

Notre travail effectué dans ce cadre est présenté en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique sur les argiles et leurs propriétés ainsi le procédé d'adsorption sur l'argile naturel que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons le protocole expérimental de la purification de l'argile naturel et les différentes techniques de caractérisation: la détermination du point zéro charge (pH_{PZC}), l'analyse infrarouge (IRTF).

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux de la caractérisation obtenus et l'application de notre argile à l'élimination du colorant méthyl orange(MO).

Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus de l'étude effectuée.



Chapitre 1

Sample Text
Définition et caractérisation

I.1.L'argiles

I.1.1. Définition

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2 \mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, et les propriétés d'adsorption [2].

I.1.2. Structure des argiles

Les argiles sont des phyllo silicates d'aluminium hydratés [3].

Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va donner la structure de base et la texture des argiles. Elle contient:

- Couches
- Feuilletés
- Particules élémentaires
- Cristallites

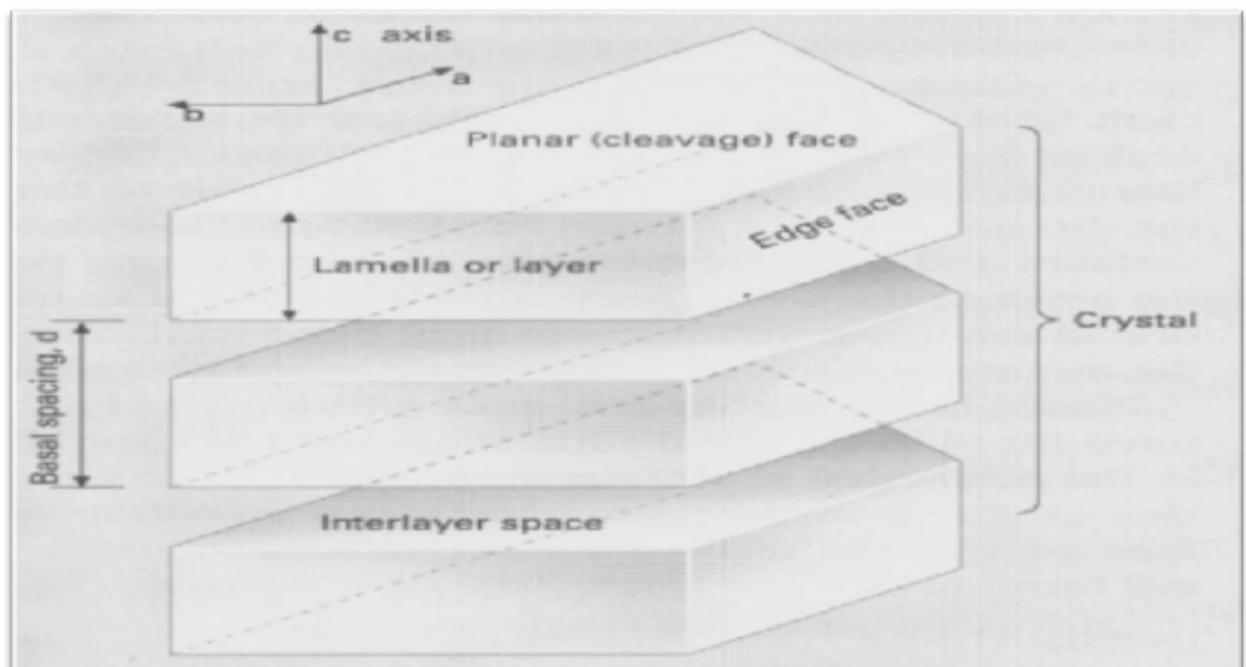


Figure (I.1): Structure générale d'une l'argile (caillère et al, 1982)

❖ Les couches d'un élément :

Les couches d'un élément sont composées de tétraèdres (**Fig.2.a**) ou d'octaèdres (**Fig: 2.b**).

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets **Figure (I.2.a)**.

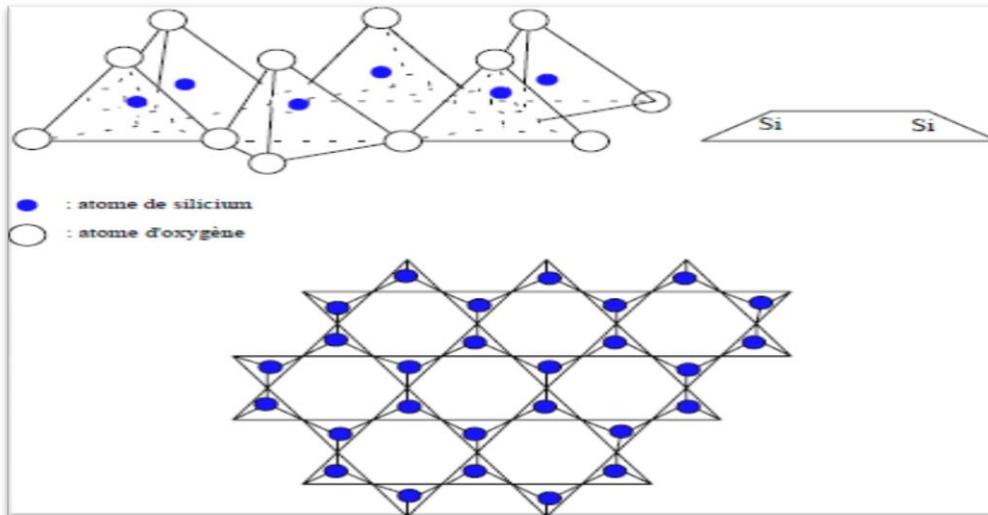


Figure (I.2.a): Couche tétraédrique

La couche octaédrique est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH .

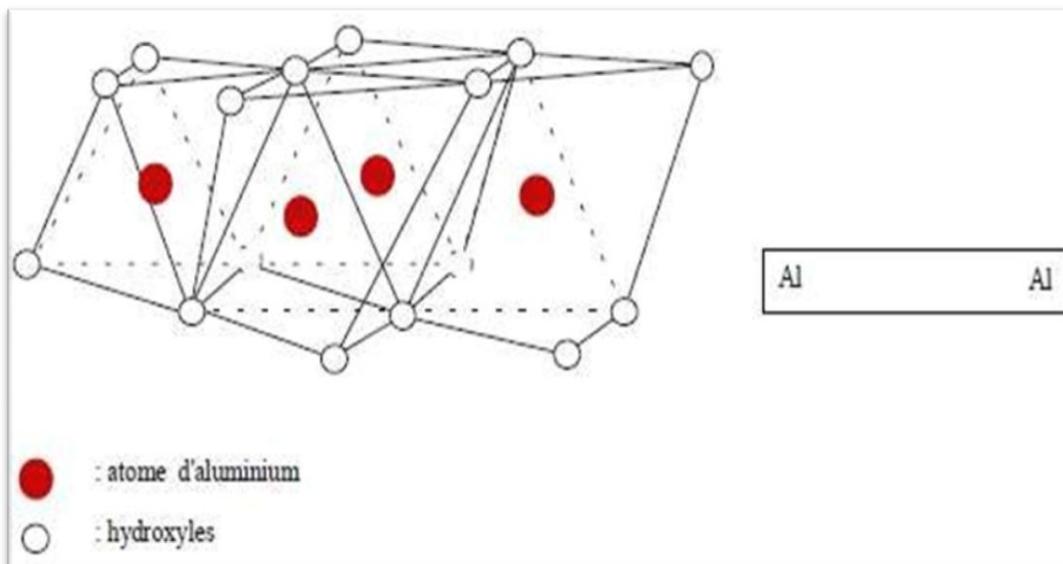


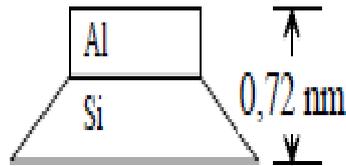
Figure (I.2.b): Couche octaédrique

❖ **Les feuillets élémentaires :**

- On distingue 2 types de feuillets élémentaires

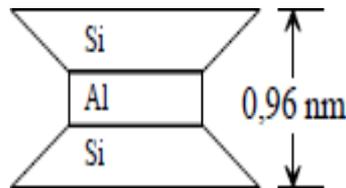
Les minéraux argileux sont classés en deux familles [3]:

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédriques (kaolinite).



Figuer (I.3): Schéma du feuillet 1/1

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques (Fig I.4). Illites, smectites, inter stratifiés, chlorite.



Figuer (I.4): Schéma du feuillet 2/1

Les liaisons entre les couches composant les feuillets sont très rigides.

❖ **Particules élémentaires :**

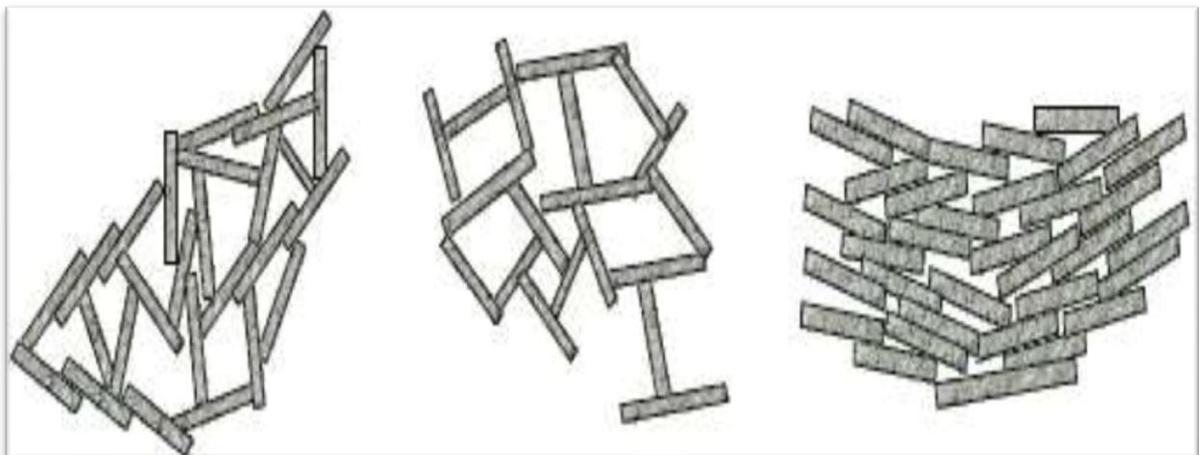
Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaires.

❖ **Cristallite:**

Les cristallites ou agrégats sont composés de plusieurs particules.

❖ **Texture :**

Les cristallites s'organisent en unités morphologiques. On peut distinguer par exemple des structures floculées, bord –face et des structures dispersées face-face. Figuer (I.5)



Figuer (I.5): Texture des argiles

I.1.3 Principales critères des minéraux argileux:

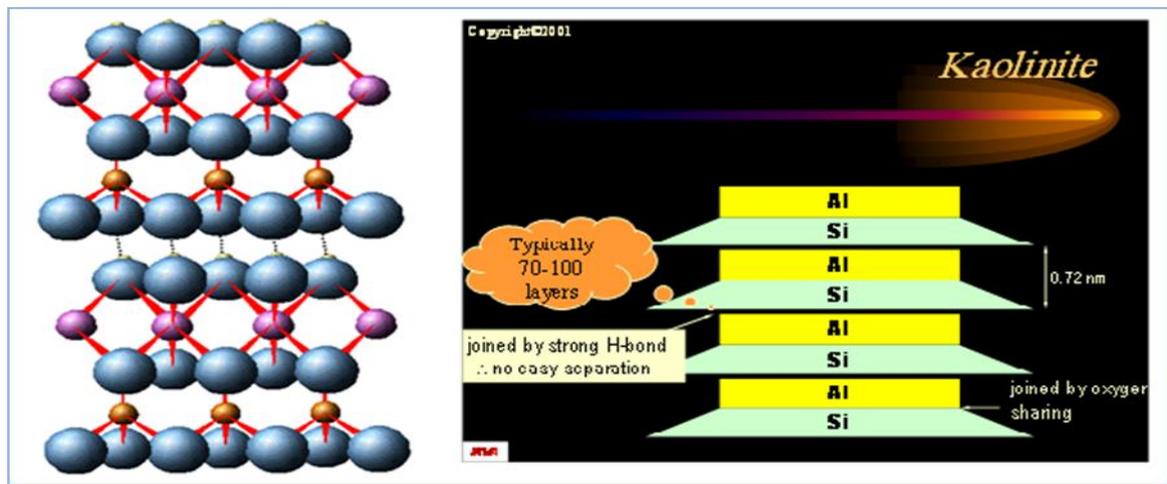
Les minéraux argileux peuvent être classés selon les critères:

- Le nombre de couches octaédriques et tétraédriques dans la plaque raciale (un ou deux).
- La dimension entre les deux extrêmes dans les conditions naturelles.
- La fluctuation de dimension entre deux feuilles sous l'influence de différents traitements.

I.1.4. groupe des argiles

I.1.4.1. Les argiles non gonflant (Kaolinite) :

Le Kaolin est une argile métallique de structure 1: 1 parce que les couches sont empilées alternativement [4], Ils n'offrent aucun remplacement, Ils ont seulement des charges négatives sur le bord des feuilles, La capacité installée est faible [5].



Figuer (I.6): Schéma de la structure de la kaolinite

I.1.4.2. Les argiles gonflant sont classés en deux grandes familles

I.1.4.2.a. Les argiles anioniques :

L'argile anionique (LDH) est un matériau rare dans la nature mais facile et simple à préparer in vitro. Les LDH reçoivent de plus en plus d'attention aux propriétés de l'échange d'anions, à la capacité d'adsorption, à l'utilisation de la catalyse et aux applications pharmaceutiques [8].

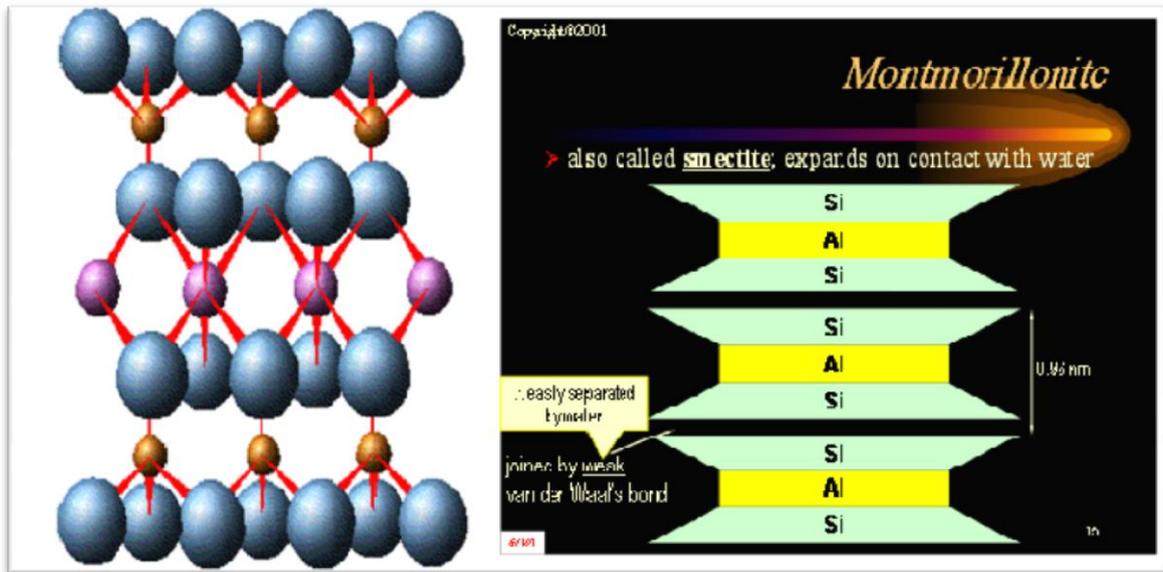
I.1.4.2.b. Les argiles cationiques :

L'argile cationique est fortement présente dans l'environnement, ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ ou $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ et tétraédriques $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques):

- **Montmorillonite:**

Est un groupe de minéraux silicatés qui se forment généralement dans des cristaux microscopiques d'argile.

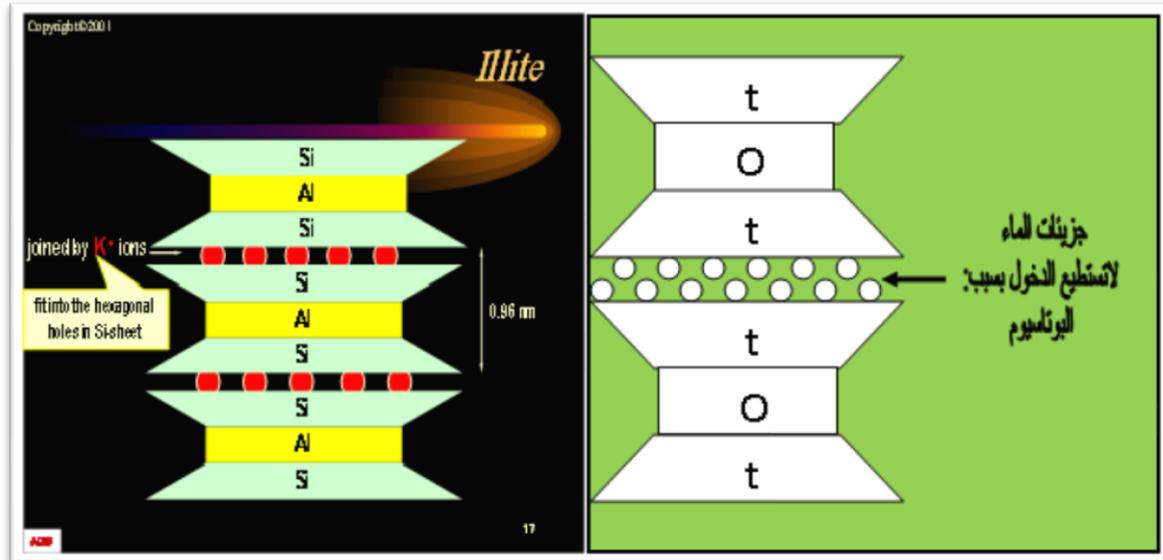
La montmorillonite fait partie du groupe des smectites, qui est d'environ 1: 2. Cela signifie qu'elle a deux feuilles de tétraèdres pénétrées au milieu par une feuille centrale de huit surfaces.



Figuer (I.7):Schéma de la structure de la montmorillonite[5]

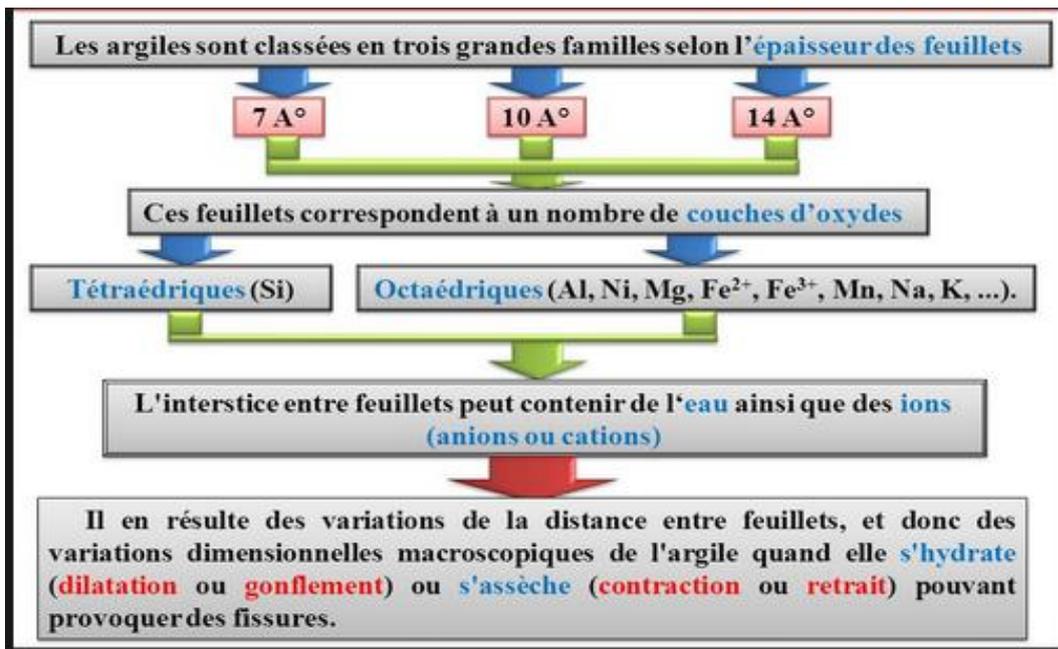
- **Illite :**

L'illite est une silice à deux couches entre une couche de foudre qui est substituée entre les ions Si_4^+ avec les ions Al_3^+ et les substitutions partielles hétérogènes de Al^{3+} par Mg^{2+} et F_2^+ . Le déficit de la charge est compensé par des ions K^+ . Pour fournir des liens assez forts entre les feuilles. Les molécules d'ions plats sont placées moins régulièrement que les molécules de kaolinite.



Figur (I.8):Schéma de la structure de la Illite [6]

I.1.5. Classification des argiles



Figur (I.9):Schéma de la Classification des argiles [7]

I.1.6. Propriétés des argiles cationiques

I.1.6.1. la capacité d'échange cationique (CEC)

La taille de la charge négative restante des métaux et la concentration et la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge affectent les interconnexions entre les particules d'argile des minéraux argileux.

Ainsi, la capacité d'échange exprimée en millions de dollars par 100 grammes d'argile représente la charge nécessaire à la neutralité électrique.

Le **tableau(I.1)** combine la surface spécifique et les valeurs de capacité d'échange de différentes familles de boues pour une solution neutre (pH = 7).

Argiles	C.E.C (meq/100gr)	Sst (m ² /g)
Montmorillonite Na ⁺	150	800
Montmorillonite Ca ⁺⁺	80	300
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20
Elément non argileux	-	1-3

I.1.6.2. la surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [18] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace inter foliaire.

[19] Elle est exprimée en m² par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile.

En effet, plus le matériau est fin plus la surface spécifique est élevé. Les surfaces spécifiques des différentes classes des argiles sont données dans le tableau ci-dessous:

Tableau (I.2):La surface spécifique de quelques minéraux argileux. [20]

<i>Mineral</i>	<i>Surface interne (m²/g)</i>	<i>Surface externe (m²/g)</i>	<i>Surface totale (m²/g)</i>
<i>Kaolinite</i>	0	10-30	10-30
<i>Illite</i>	20-55	80-120	100-175
<i>Smectites</i>	600-700	80	700-800
<i>Vermiculite</i>	700	40-70	760
<i>Chlorite</i>	-	100-175	100-175

I.1.6.3. Propriétés de gonflement, rôle du cation compensateur

Le gonflement par type et le nombre de cations inorganiques dans les galeries consistent

en une séparation des feuilles à la distance d'équilibre entre les équilibres sous une certaine pression.

Tous les phyllosilicates n'ont pas cette capacité à gonfler. Les cations compensatoires plus compacts et à basse tension, le gonflement de l'argile sera important.

Réduire les forces d'attraction entre les publications grâce aux ions hydratés.

Le gonflement diminue en fonction du type de cations compensatoires suivants: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$. [9,10]

Il existe deux types de gonflement dans la littérature qui sont caractérisés par la capacité de l'eau à l'eau:

- Le gonflement cristallin est associé au nombre de couches de molécules d'eau qui sont mélangées entre les couches.
- Le Gonflement prothétique lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour surmonter la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques interstitielles attractives. [11, 9]

I.7.L'activation des argiles

L'activation est le processus d'amélioration des propriétés d'adsorption de l'argile en les soumettant à un traitement thermique ou chimique. [12] Utilisation de carbonate de sodium ou d'acides forts en général, tels que l'acide sulfurique.

En fait, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée.

Pendant le traitement:

(1) Les cations sont remplacés dans l'espace interne par des ions H^+ .

(2) Couche OCTAHIDALE et solution tétraédrique de couche d'aluminium avec une solution de cation.

Augmentez la surface sélectionnée. [13]

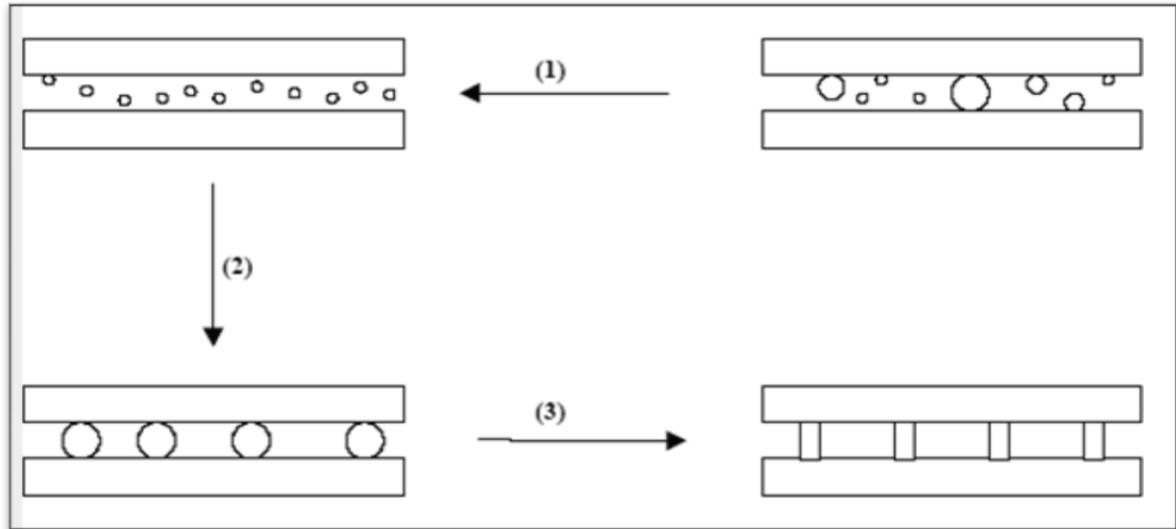
I.8.Pontage des argiles :

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement inter foliaire.[14, 15]

Après la calcination, à différentes températures, les poly cations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappe d'oxydes métalliques rigides et résistant, confèrent à ces solides une stabilité élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [16], aussi permettent d'écarter les feuillets et de créer un espace inter foliaire plus important, donc favorisant l'adsorption.

Le rapport Métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontant, ainsi que le ratio solution portante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. [17]

Le pontage se fait selon le protocole générale présenté dans la figure (I.10)



- (1) purification de l'argile, homo-ionisation sodique. (2) pontage de l'argile purifiée.
 (3) solidification du pontage.

Figure (I.10) : Schéma du pontage des argiles. [15]

I.1.9. Degré d'hydratation[45]

Chaque famille d'argile a son propre degré d'hydratation et certains minéraux de boue sont caractérisés par leur capacité à satisfaire leur structure avec des molécules d'eau, où cette dernière travaille à changer la taille et l'amplification de la couche.

Semblable à d'autres minéraux qui contiennent de l'eau condensée, mais n'ont pas de propriétés de gonflement . Le premier type d'argile gonfle nom argile (tableau)
 L'un des minéraux interstitiels les plus importants avec de grandes capacités d'expansion des espèces argileuses est les sémites et les vermiculites.

Les minéraux gonflés ont une infrastructure de 10.

Tableau (I.3): Classification des argiles selon leurs propriétés de gonflement

	Eléments dominant	Espace (Å)	
		Glycol	Sec
TYPES CROISSANTS			
Smectites			
Beidellite	Al	17	10
Montmorillonite	Al (Mg, Fe ²⁺ minor)	17	10
Nontronite	Fe ³⁺	17	10
Saponite	Mg, Al	17	10
Vermiculite	Mg, Fe ²⁺ , Al (Fe ³⁺ minor)	15,5	10-12
Couche minérale composée		10-17	<10
TYPES NON CROISSANTS			
Illite	K, Al (Fe, Mg secondaire)	10	
Glauconite	K, Fe ²⁺ , Fe ³⁺	10	
Celadonite	K, Fe ²⁺ , Mg, Fe ³⁺ , Al ³⁺	10	
Chlorite	Mg, Fe, Al	14	
Berthiérine	Fe ²⁺ , Al ³⁺ (secondaire Mg)	7	
Kaolinite	Al	7	
Halloysite	Al	10,2	
Sepiolite	Mg, Al	12,4	
Palygorskite	Mg, Al	10,5	
Talc	Mg, Fe ²⁺	9,6	

I-2-COLORANT

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leurs classifications et leurs applications

I-2-1 Histories

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyes and coloristes » (UK) et par « American Association of textile chemists and coloristes » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [31].

I-2-2 Definition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxo-chromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée.

Le tableau 3 représente les groupes chromophores et auxo-chromes[32,33,34,35]

Tableau 3 : Principaux groupes chromophores et auxo chromes.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N (CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N OU -N - N-)	Chloro (Cl)
$\begin{array}{c} \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [36] :

- résistance à l'abrasion
- stabilité photo lytique des couleurs
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

V.4. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [37] :

- l'industrie textile
- l'industrie des matières plastiques (pigments).
- l'industrie des bâtiments : peintures (pigments).
- l'industrie pharmaceutique (colorants)
- l'industrie des cosmétiques.
- l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier)

I-2-3 Classification des colorants

Selon le Conseil central de contrôle de la pollution (CPCB) de l'Inde, il existe environ un million de colorants et de colorants connus, dont 5 000 sont commercialisés. En fonction de leur classification basée sur l'utilisation, les colorants sont divisés en différents groupes comme dans le tableau 1 [38]

Tableau 1 : Classification des colorants en fonction de leur utilisation [38]

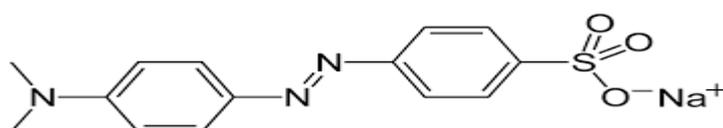
Types de colorants	Selon CPCB	Selon la Banque mondiale
Colorants azoïques	Coton	Coton
Colorants basiques	Acrylique	Papier
Teinture directe	Coton, papier et synthétique	Coton ou soie de coton
	Les colorants	
Disperse les colorants	Polyester	
Colorants alimentaires	Alimentation, cosmétiques	
Complexes métalliques	Coton	
Mordant colorants	La laine	
Agent blanchissant	Plastique, papier, savon	
Colorants pigmentaires	Peintures et plastiques	Peintures et encres
Colorants réactifs	Laine et coton	Selon la Banque mondiale
Colorants au solvant	Synthétique	Coton
Colorants au soufre	Coton et synthétique	Papier
Vat Dye	Coton et synthétique	Coton ou soie de coton

I-2-3-1 Colorants couramment utilisés

Sur la base de leur application principalement sur fibre, les colorants couramment utilisés sont donnés ci-dessous [39]

- Colorants acides
- Colorants de base
- Colorants directs ou substantifs
- Mordant ou colorants adjectifs
- Vat Dyes
- Colorants au soufre
- **Colorants azoïques**

Le nom azo vient de l'azote, le nom français de l'azote. Ce sont des composés portant le groupe fonctionnel $R-N=N-R'$ dans lequel R et R' peuvent être des groupes alkyle ou aryle. En raison de la délocalisation, les composés arylazoïques ont des couleurs vives, en particulier le rouge, l'orange et le jaune, de sorte qu'ils sont utilisés comme colorants et sont communément appelés colorants azoïques. Les colorants azoïques couramment utilisés sont le rouge de méthyle et l'orange de méthyle [39]



Figurier (I.11): Méthyle orange

Le méthyle orange est le 4 - [(4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonates de sodium (figure 2). Le méthyle orange réactif est un colorant anionique. Il est également appelé C.1. Acide orange 52. Il passe du rouge au jaune orangé à un pH de 3,1 à 4,4. Il est synthétisé par réaction de l'acide sulfonique, nitrite de sodium. Le sel de d'ionium ainsi produit est couplé à la diméthyle aniline [41].

I-2-3-2 Toxicité des colorants

À mesure que la concentration de colorant textile augmente dans les masses d'eau, elle arrête la capacité de désoxygénation de l'eau réceptrice et de la lumière solaire coupée, bouleversant ainsi l'activité biologique dans la vie aquatique [42]. Le processus de photosynthèse des plantes aquatiques ou du stade est également effectué. Il a été observé que les produits chimiques utilisés pour produire des colorants aujourd'hui sont offerts effets toxiques et explosifs hautement cancérigènes sur notre environnement.

En plus d'être toxiques, les effluents de colorants contiennent également des produits chimiques cancérigènes mutagènes ou tératogènes pour divers organismes [31]. Cela est particulièrement grave car de nombreux produits chimiques peuvent endommager le matériel génétique sans s'exprimer immédiatement. Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique en raison de la pénétration réduite de la lumière et peuvent également être toxiques. Il est rapporté que l'activité mutagène des effluents d'eaux usées textiles, en utilisant le test salmonella / microsome, a contribué au pourcentage le plus élevé (67%) d'effluents mutagènes [43]. Une mutagénicité de faible niveau des industries textile / colorant dans les eaux souterraines de Sangnier, Jaipur (Inde) a également été étudiée. Un certain nombre d'études ont démontré une activité mutagène dans les effluents des industries textiles et des colorants [44].

Les références chapitre I et II

- [1] **M.GHAZALA**, Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds .chimie physique Mohammed V-Agdal.Rabar (2009).
- [2] **SAHNOUNE Nadia** ,contribution à l'étude minéralogique et Rhéologique de deux échantillons provenant du sud Algérien .(OUED SOUF-BISKRA),p:1-95(2014).
- [3] **R.D.HOLTZ, W.CKOVACS, J. LAFLEUR.**, « Introduction à la géotechnique. édition de l'école polytechnique de montréal. l», Québec. p :808 (1991).
- [4] **TOME I LE SOL**,Phytotechnie générale les bases de la production végétale p 17(1989).
- [5]. Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA,p:6-7-10 ,(2006).
- [6] **H. GADOURI**, «Les argiles et l'utilisation de l'outil informatique dans la modélisation des phénomènes d'instabilités en géotechnique>>. Doctorant à l'université Dr. Yahia Farès de Médéa p:8 (2013).
- [7] **K. Djedid, N. Rezak, N. Bettahar et A. Bahmani**, Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées, Université Africaine Ahmed Draïa (Adrar), Revue desEnergies Renouvelables ICESD'11 Adrar ,p:249(2011)
- [8] **A.L. Ahmad, S. Sumathi, B.H. Hameed**, Adsorption of residueoil from palm oilmilleffluentusingpowder and flakechitosan: Equilibrium and kinetic studies, Water Researchp:39 (2005).
- [9] **B.H. Hameed**, Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste, Journal of Hazardous Materials 154 p:204-212(2008).
- [10] **Omar. BOURAS**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, université de Louis Limoges, (2003).
- [11] **B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary**, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunkfibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, J. Hazardous Materials 154 (2008).
- [12] **Qiuhong Hu, Zhiping Xu, Shizhang Qiao, Fouad Haghseresht, Michael**

Les références

Wilson, Gao Qing Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Coll and Interface Sci* 308 p: 191-199 (2007),

[13] **Omar Bouras**, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse doctorat, université de Limoges (2003).

[14] **Véronique Lenoble**, Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, thèse doctorat, université de Limoges (2003).

[15] **J. Pan, Ch. W. Sh. Guo, J. Li, Z. Yang**, Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol, *Catalysis Communications* 9 p: 176-181 (2008).

[16] **Sarah Khirani**, Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, thèse de doctorat, université de Toulouse (2007).

[17] **A.O'zcan et al.** « Modification of bentonite with a cationic surfactant: Adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *Journal of Hazardous Materials*. 140, 173–179 ». 2007

[18] **A. Demirbas.** « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *J. Hazard. Mater.* 167, 1–9 », 2009.

[19] **Y. Ma et al.** « Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76, 122–129 » 2010.

[20] **Arias. M, Barral. M. T, Mejuto. J. C, J. Chemosphere** 48, 1081–1088, (2002)

[21] **El Madani. M.** Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazéthapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazéthapyr et du diuron, Thèse d'état (2004).

[22] **El Azzouzi M.** Persistance, Mobilité et photodégradation de l'imazéthapyr dans le sol et l'eau, Thèse d'état (1999).

[23] **Tomlin C. D. S.** The pesticide manual: a world compendium, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11ème édition (1997).

[24] **Laffranque, J. P. Pollet, N. Garforth, B.**, 449, p:49-51 (1993).

[25] **Chitoure S.E.** "Chimie des surfaces introduction à la catalyse", 2ème édition, "Chimie physique des phénomènes de surface". (1981).

[26] **Slasli. M.A.** "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale". Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel. (2002)

[27] **C. Beckman**, "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et

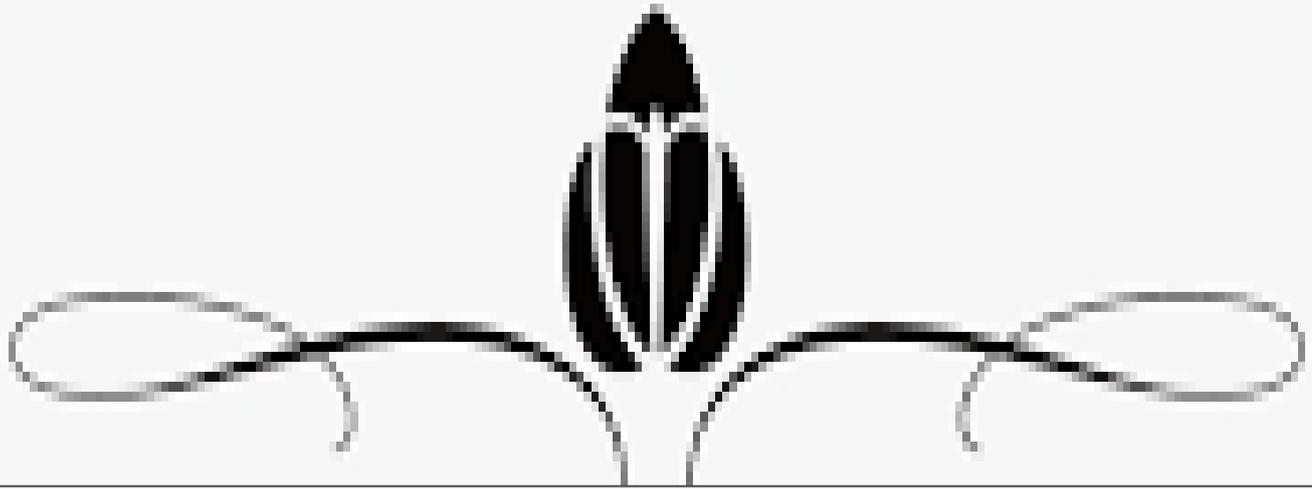
Les références

- Caractérisation des Particules", Chitoure S.E. (1979)."Chimie physique des phénomènes de surface"(1999).
- [28]**Noureddine BARKA** ,Université Ibn Zohr, Agadir - Diplome d'études supérieures appliquées de chimie (2004).
- [29] **L Langmuir** .The adsorption of gas, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40, 1361-1403, (1918).
- [30]**B.H.Hameed, D.K.Mahmoud and A.L.Ahmed A**, Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a lowcostadsorbents: coconutbunchwaste, Journal of Hazardous Materials, 158,p:65-72,(2008).
- [31]**Freundlich H**. Colloid and capillarychemistry. Methuen. London(1926).
- [32]**Perrin R, pierre S.J**. "Chimie industrielle» 2^{ème} édition,(1999).
- [33]**Van der Zee F.P**. "Anaerobicazodyereduction". These doctorat, Wageningen University, the Netherlands,(2002).
- [34]**Zille.A**. "Laccase Reactions for Textile Applications ". These Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia(2005).
- [35]**BizaniE, FytianosKPouliosI, Tsiridis V**."Photocatalytiquedécoloration and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide",.HazardousMaterials 136, p:85–94 (2006).
- [36]**Zawlotzkiguivarch**. E.. "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée(2004).
- [37]**Swamy.J**. "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", these doctorat; University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [38]**H.A.Erkurt** ,Biodegradation of azo dyes, Environmentalchemistry(Springer,p: 9,(2010)).
- [39]**O.D.Tyagi and M.Yadav** ,Classification of Dyes ,A text book of synthetic dyes (Anmol publication pvt.limited.,ISBN -81-7041-349-4, p:66-77,(2001).
- [40]**P. Pandit,S.Basu**, Removal of ionic dyes from water by solvent extraction using reverse micelles, Environmental Science Technology 38(8),p:35-42(2004).
- [41]**H.Zollinger**,Azodyes and Pigments- colour chemistrysyntheseis,properties and application of organic dyes and pigments, WileyVCH,New York,1987.

Les références

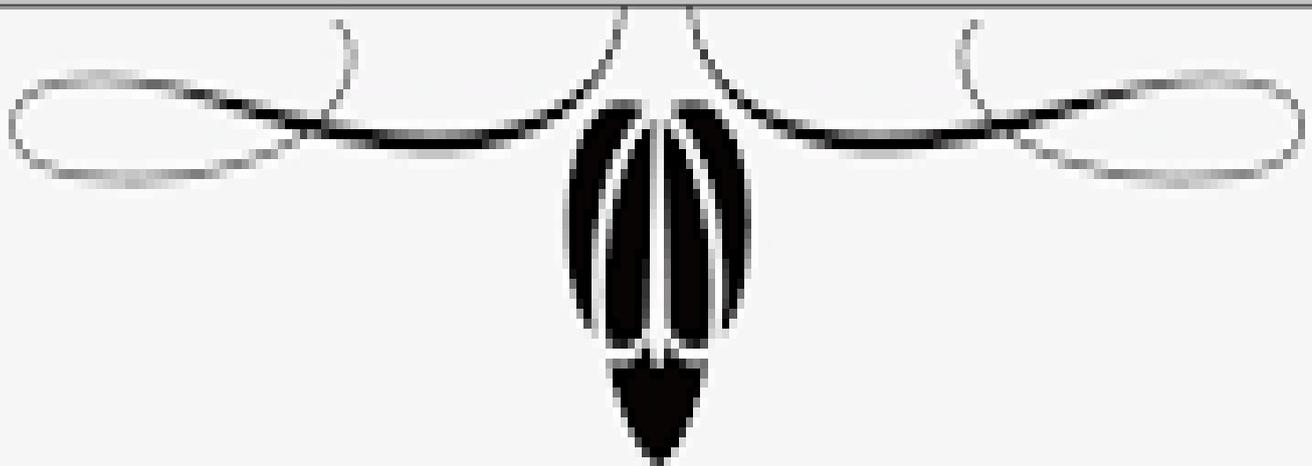
[42] **MathurNupur, BhatnagarPradeep**, Sharma Prathibha, Review of the Mutagenicity of Textile Dye Products. Universal Journal of Environmental Research and Technology, Open Access Review Article, 2(2), P:1-18. (2012)

[43] **V.Ponnusami, S.Vikramet S.N. Shrivastva**, Guava leaf powder, : novel adsorbent for methylene removal of blue from aqueous solution, Journal of Hazardous material, p:276-286, (2008).



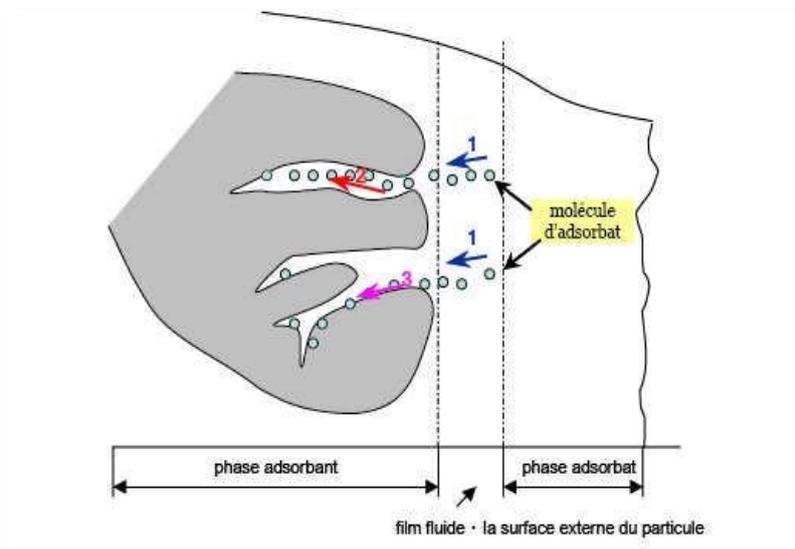
Chapitre II

GENERALITES SUR L'ADSORPTION



II.1 Phénomènes d'adsorption:

Est un processus par lequel de grands groupes de composés toxiques sont éliminés dans l'environnement, habituellement utilisés pour éliminer les polluants dissous dans l'eau ou dans l'air quand ils sont dans un état gazeux, Au cours de ce processus, une réaction de diffusion de chaleur se produit entre deux phases solides appelées labyrinthes (argile, charbon actif, plusieurs types de silice ...) La deuxième phase peut être un liquide ou un gaz appelé solvant, Métal, gaz, etc.) sur la surface du matériau de adsorbat, selon les conditions de ce matériau et les propriétés chimiques et physiques des matériaux (adsorbat , adsorbant) .La couche d'adsorbant est plus ou moins dense [21,22,23]:



1– diffusion externe ; 2 – diffusion interne (dans les pores) ; 3 – diffusion de surface

Figuer (II.1): Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

II.1.1 Adsorption physique:

La physisorption met en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le fluide n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [24, 25].

II.1.2 Adsorption chimique

La chimisorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques.

La chimisorption est essentiellement irréversible et engendre une couche mono moléculaire, on peut mesurer la chaleur d'adsorption chimique à partir des isothermes et isobares; généralement la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente.

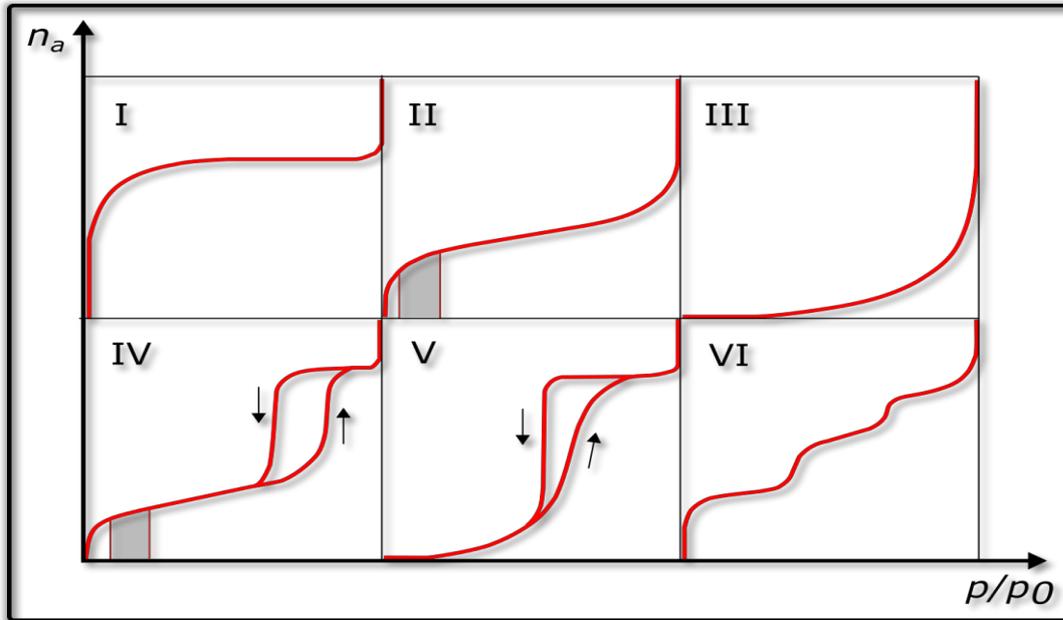
Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.[26,27,28].Le tableau ci-dessous résume des différents paramètres pour chaque type d'adsorption

Tableau II-1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [46]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

II.2 Isotherme d'adsorption

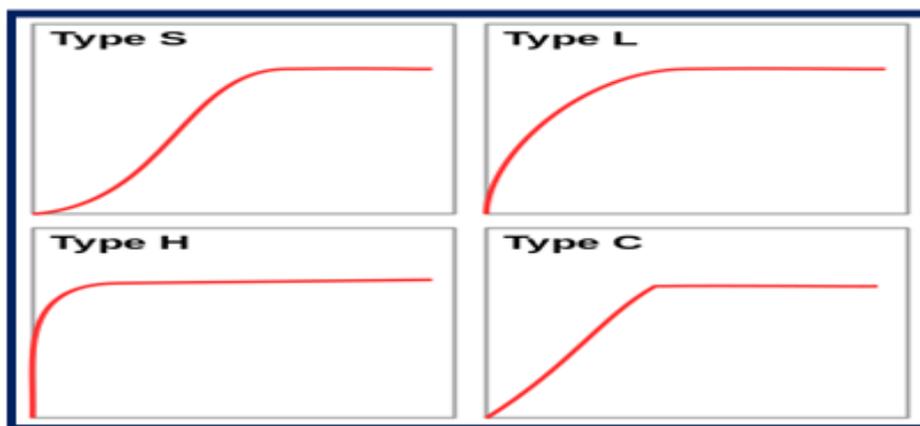
Le phénomène d'adsorption est souvent traité en raison de son comportement. Les courbes isothermes traduisent la relation actuelle de l'équilibre d'adsorption entre la quantité absorbée et la concentration de la substance dissoute dans un solvant donné à température constante



Figurier (II.2) : Classification des isothermes selon Brunauer et al.

II.2.1 Classification des isothermes d'adsorption

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.



a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction

entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes sur les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [29].

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [29].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [29].

Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micros--polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif.

I.3 Modèles des isothermes

II.3.1 Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir [29] a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- 1) la surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène),
- 2) les molécules adsorbées n'agissent pas les unes sur les autres. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- 3) toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- 4) à adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées
- 5) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- 6) un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- 7) la réaction d'adsorption est réversible.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \text{---(I.1)}$$

Où :

Q_e: Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e: Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L),

Q_{max}: est la capacité de monocouche de l'adsorbant (mg/g).

k_L: est la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).

II.3.2 Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich [30] a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{---(I.2)}$$

Où

(Q_e) Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

(C_e) Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L),

k_F est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant, et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \text{ ----- (I.3)}$$

Référence

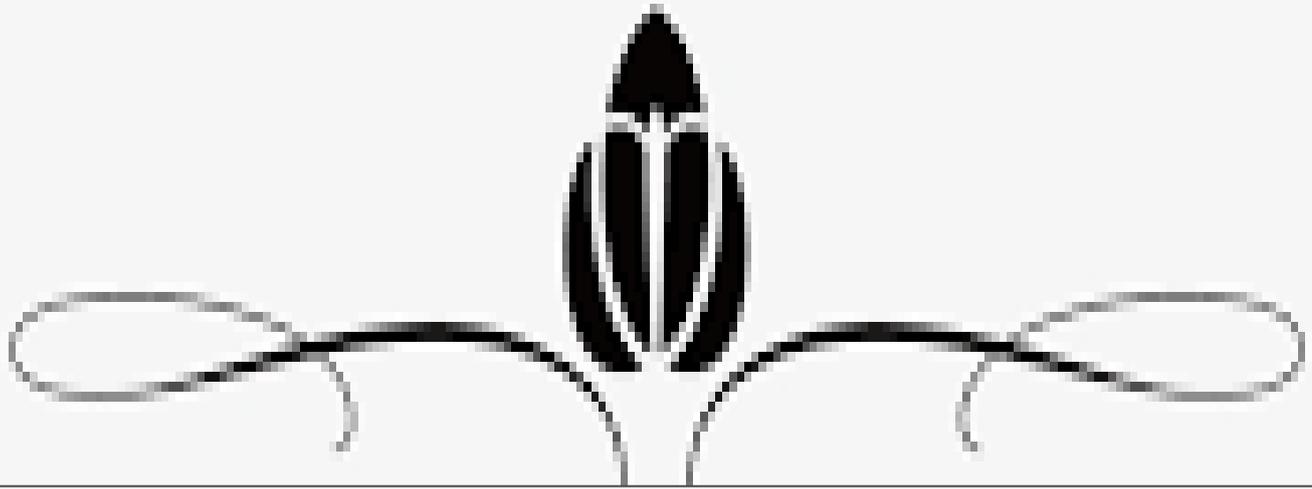
Référence chapitre III

- [1] **A. Horn**, Spectroscopie for surface science, Vol 3, Issue 5, p 458–466(1998).
- [2] **A. Lecloux**, Catalysis science and technologie, John R. Anderson, Michel Boudart Vol 1 p:309 (1981).
- [3] **M. BOUHAMD, O. DIA**, étude de l'élimination du colorant Rouge congo par l'adsorption sur des matériaux argileux, Université E H L. El Oued,(2012).
- [4] **GOMRI FATIMA**, synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Élimination des chlorophénols, université FERHAT ABBAS-SETIF, en vue diplôme magister en génie chimique, p: 49, (2010).
- [5] **BESSAHA Fatiha**, modification d'une argile de type 1:1 et application a la récupération de polluant, université ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, en vue diplôme magistère, p: 19, (2011).
- [6] **Brindley, G. w. and G. Brown.** «Crystal structure of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5. Mineralogical Society, London»(1980).
- [7] **Lami Nassima**, *Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires Mg_x-Al-CO₃* : Intercalation de la L- tyrosine par reconstruction, université FA Sétif (2008) 54-58.
- [8] **Saeid Azizan**, kinetics model s of sorption : a théorétique analysis, J. Colloid and interfaces Sci 276, p: 47-52(2004).
- [9] **B.H. Hamed**, Equilibrium and kinetics studies of 2, 4,6-trichlorophenol adsorption onto activated Clay . colloïdes and surfaces A: physicochem . Eng . Aspects 307, p:45-52(2007).
- [10] **J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu**, analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fibre . J. Hazardous materials 144p: 200-207(2007).
- [11] **Qihong Hu, Zhiping Xu, Shzhang Qiao, Fouad Haghseresht, Michael Wilson, gao Qing Lu**, A nouvel colour removal adsorbent from hetrocoagulation of cationique and anionic clays, Journal of coll and Interface Sci 308 p:191-199 .

Référence

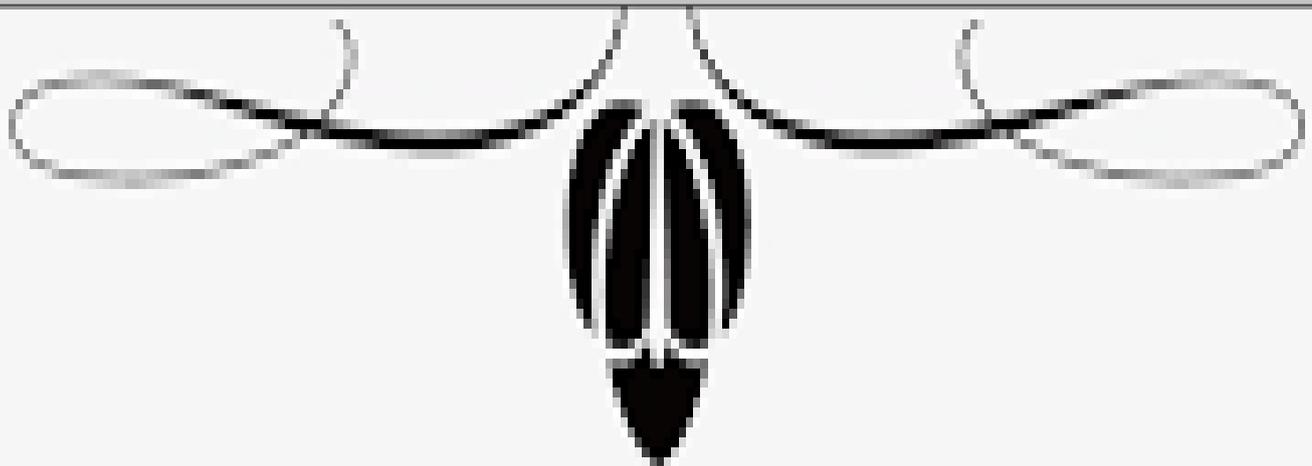
[12] **S.E.Chitour**, introduction à la catalyse, office des publications, universitaire Alger, Edition N0581,10/80(1981).

[13] **M. Bouhamed et O.DIA**, Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par l'adsorption sur des matériaux argileux, universitaire d'El -oued, P 42, (2012).



Chapitre III

Partie Expérimentale



III.1.Introduction

Nous allons d'abord préparer un 'argile cationique sodique ($d \leq 2 \mu m$) à partir de l'argile de la région de Biskra. Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du méthyle orange (MO), plusieurs facteurs physico- chimique tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH et la concentration de l'adsorbat ont été étudiés. Ensuite, nous appliquons différents modèles sur les résultats cinétiques pour déterminer le mécanisme d'adsorption.

III.2.Méthodes de caractérisation

Pour déterminiez les propriétés structurales et texturales de nos échantillons, nous utilisant les techniques:

- La spectroscopie Infra Rouge (IR)
- La spectroscopie UV-Visible

III.2.1. La spectroscopie Infra Rouge (IR):

La spectroscopie infrarouge est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses, de même, elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin, c'est-à-dire sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée [1].

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [2] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).



Figure (III.1): photo d'appareil ILTFFINITY -1 SHIMADZU

III.2.2. La spectroscopie UV-Visible:

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [4].

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon \cdot c \cdot L \quad \text{--- [III.2]}$$

Où:

I: intensité de lumière sortante.

I_0 : intensité de lumière entrante.

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) ou spécifique ($l \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$).

L: chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C: concentration du soluté à analyser dans la solution (mol/l) [5].

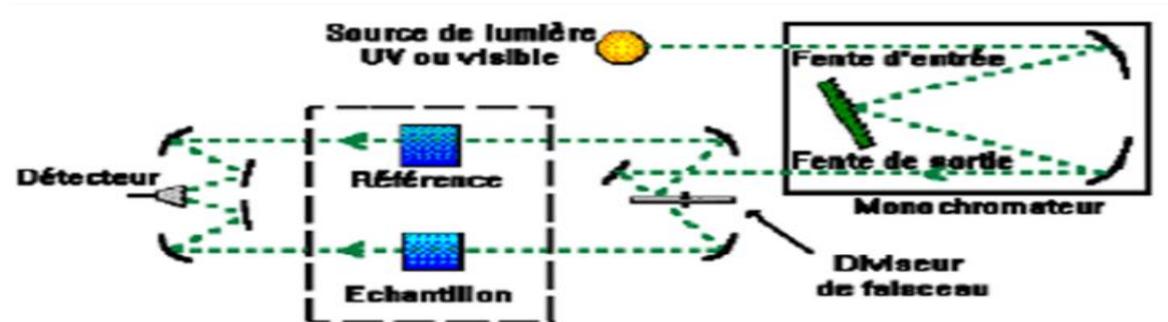


Figure III.2: Schéma d'un Spectroscopie UV-Visible.



Figure (III. 3) : photo d'appareil UV-Visible

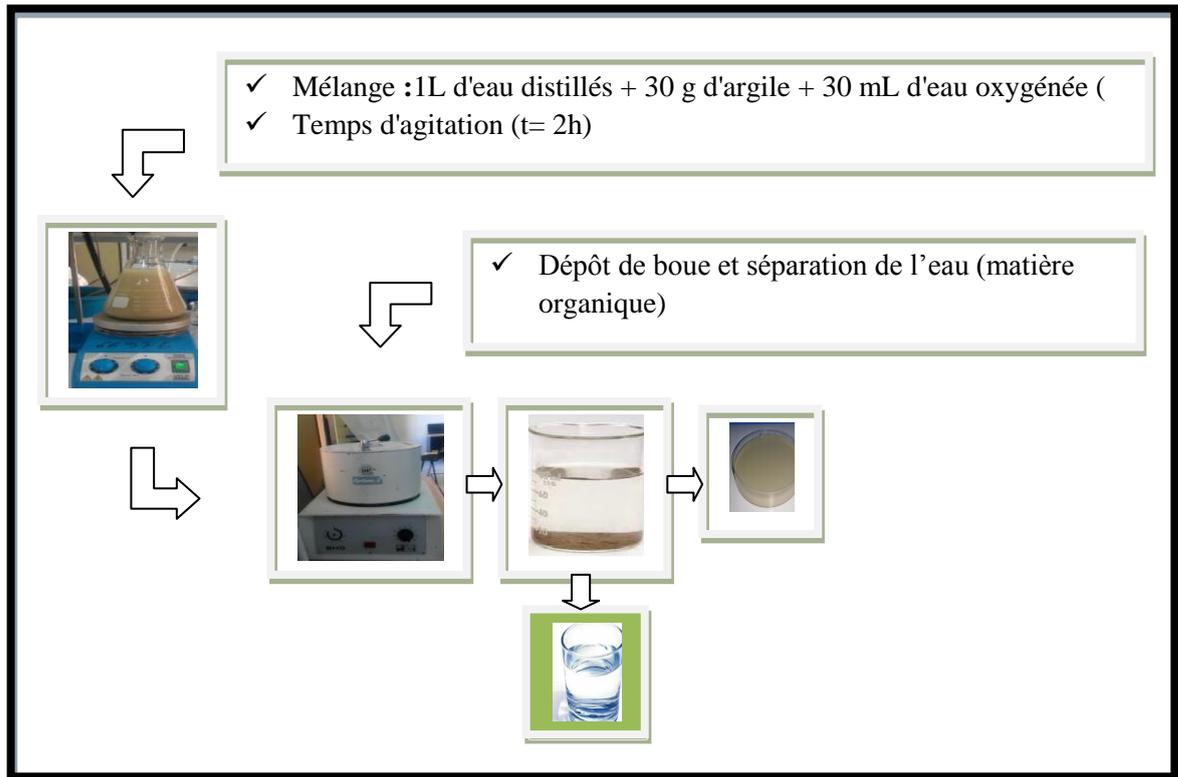
III.3. Matériels

- ✓ Bécher;
- ✓ Erlenmeyer ;
- ✓ Eprouvette graduée;
- ✓ Fiole jaugée;
- ✓ Pipette graduée;
- ✓ Balance électronique sensible;
- ✓ Centrifugeuse ;
- ✓ Pissette ;
- ✓ Büchner;
- ✓ Solution de nitrate d'argent.

III.4. Mode opératoire [6]

Dans la préparation de notre échantillon, nous suivants le protocole décrit dans les littératures [6]:

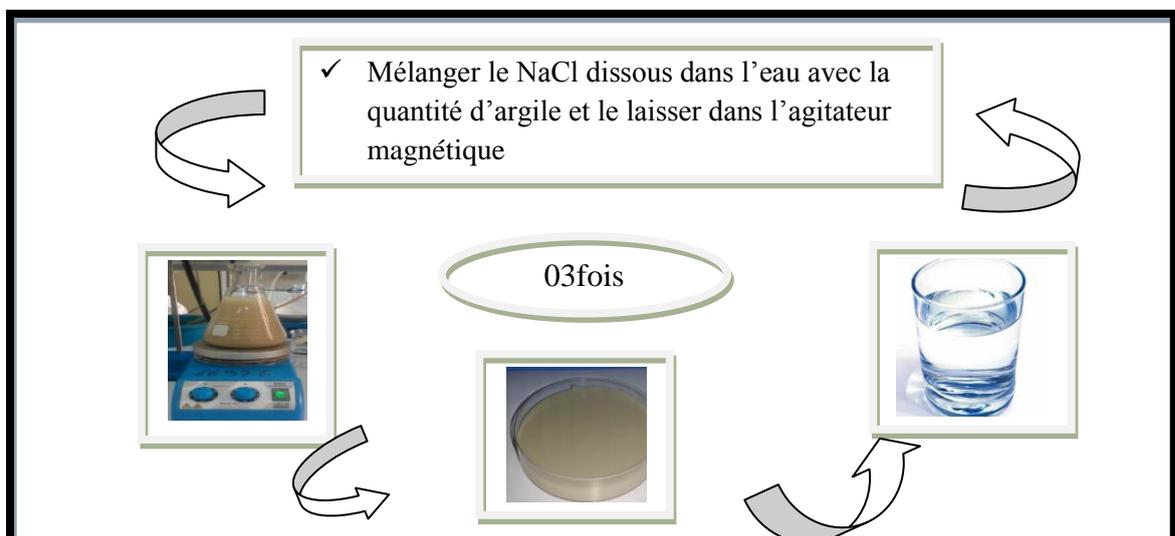
Etape 01: La masse d'argile ($m=30g$) est dissous dans un litre de l'eau distillée et 30 m L de l'eau oxygénée. Ensuite, le mélange est agité pendant 2h et centrifugé

**Etape 02:**

La suspension ainsi obtenue est décarbonatée par un traitement à l'acide chlorhydrique HCl (0.1 M), cette étape est suivie plusieurs lavages à l'eau distillée afin de neutraliser la suspension d'argile.

Etape 03: Préparation de l'argile sodique :

L'argile sodique est préparée par une réaction d'échange cationique de l'argile prétraitée ce procédé d'échange consiste à disperser une masse de l'argile prétraitée dans une solution NaCl 1M dans des proportions solide-liquide 30-1 la suspension est, ensuite, soumise à une agitation pendant un jour suivie d'une centrifugation, cette opération (agitation – centrifugation) est répétée 3 fois pour assurer un échange total.



Test négatif au nitrate d'argent :



Etape 04:

la suspension d'argile sodique ainsi obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillée, cette suspension est ensuite séchée à une température de 65°C , broyée, tamisée et récupérée l'argile préparée est notée EP-Na.

III.5. Étude expérimentale:

Dans ce travail, nous examinerons la capacité de l'argile EP-Na à adsorber du méthyle orange en étudiant l'effet des paramètres opératoires appliqués afin de déterminer l'effet de ces paramètres sur le processus d'adsorption :

- Effet du pH
- Effet de masse
- Effet du temps
- Effet de la concentration

III.5.1. Détermination de point zéro charge : [7]

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre argile, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est définie comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Le protocole expérimental de la détermination du pH_{pzc} est le suivant:

- Préparation des solutions de NaCl à 0.01 M et à différents pH initiaux allant de 1 à 12
- Le pH a été ajusté par addition de HCl et ou NaOH à 0.01M.
- Mise en contact des masses de argile de 40mg avec 50ml des solutions précédentes sous agitation pendant 24 heures.

☒ Préparation de la solution Méthyle Orange standard :

La solution colorante standard a été préparée avec une concentration de (1g/l) en dissolvant la masse (1g) du colorant dans le volume (1 l) de l'eau distillée, à partir de laquelle le reste des concentrations des fils



Poudre Méthyle-orange



La solution du fils



Solution mère

III.5.2. Courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage qui est représentée par la suite dans la partie annexe a été obtenues en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions queues du MO.

Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de [1-12] mg/l Dans tous les cas, la courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation proche de 0.998. Ce courbe servira à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

III.5.3. Effet de PH :

Le PH est un facteur très important dans l'adsorption de mo par EP-Na, l'adsorption à étude dans le démenée de PH: [2-12] ou la concentration 50mg/l, le PH de la solution est à juste par des solutions NaOH(0.1M)et HNO₃(0.1M).



III.5.4. Effet de masse :

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en variant la masse de 10 à 120 mg .Le solide à été mélangé avec la solution de M O de volume de 50 ml et de concentration constante (C₀ = 50mg/l). Leserlenmeyers sont ensuite fermés et agités à une température ambiante , Pendant 5 heures. Après la centrifugation, la concentration d'équilibre a été déterminée par l'UV-Visible. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de Q_{ads}=f(m) et ainsi déterminer la quantité de colorant fixé par gramme d'adsorbant par la relation suivante :

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

Où :

q_t : la quantité fixée de MO en mg par gramme d'adsorbant,

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du MO (mg/l),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant utilisé (g).



III.5.5. Effet de temps: [8]

Il est très important de prédire la vitesse au quel le polluant est éliminé. Pour quantifier les changements de l'adsorption avec le temps, l'étude cinétique a été réalisé dans l'intervalle du temps 10 à 300min.les conditions opératoires sont volume (50ml), la concentration (50g/l) et pH=3. Pour évaluer les paramètres cinétiques deux modèles ont été appliqués. Ces modèles sont : Modèle de pseudo-premier-ordre et Modèle de pseudo-second-ordre.

a) Le modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren):

Il est présenté par l'équation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \text{ --- [II-3]}$$

La forme linéaire de l'équation précédente est donné par :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{1t} \text{ --- [II-4]}$$

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min⁻¹)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

t : temps de contact (min).

b) Le modèle de pseudo-second ordre ;

L'équation est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \text{ --- [II-5]}$$

$$\frac{dq_t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \text{ --- [II-6]}$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g),

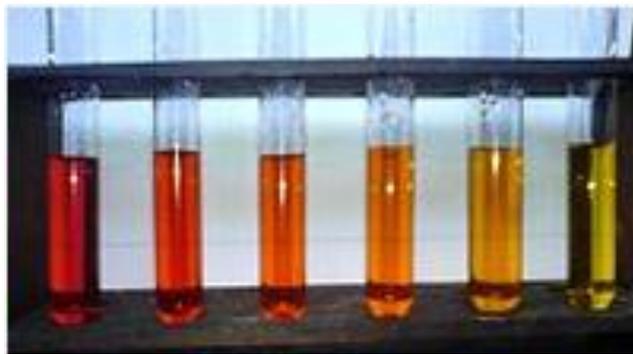
t : temps (heures).

Les constantes de vitesse de pseudo-second ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante :

$$v_i = k_2 * q_e^2 \text{ --- [II-7]}$$

III.5.6. Effet de la Concentration initiale

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, on met une masse $m=50$ mg de chaque échantillon dans une 50 ml de la solution aqueuse du MO. Les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation horizontale. La concentration initiale varie de 10g/l à 250g/l . Le temps de contact a été pris égal à 5 heures. Les mélanges ont été centrifugés et les surnageants ont été prélevés, analysés par UV-visible à une longueur d'onde ($\lambda = 474$ nm). Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_{ads}=f(C_e)$.



III-5-6-1. Modélisation des isothermes

Il existe plusieurs modèles d'adsorption, les plus fréquemment rencontrés sont ;
l'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de DKR (Dubinin-kaganer-Radushkevick):

III-5-6-1-a. Modèle de Langmuir

Ce modèle est simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surfaces homogènes et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Ce modèle est appliqué à l'adsorption monomoléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} * K_L} + \frac{1}{q_{\max}} * c_e \text{ --- [II - 8]}$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{q_{\max} * K_L}$ et l'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{q_{\max}}$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristique de l'équilibre :

$$K_L \text{ et } q_{\max} \text{ [9.10.11]}$$

III-5-6-1-b. Modèle de Freundlich[12]

Il est basé sur les deux hypothèses suivantes :

- la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée
- les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente

Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales.

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$q_{ads} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \text{ --- [II-9]}$$

Les paramètres K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \text{ --- [II-10]}$$

La faiblesse des modèles de *Langmuir* et de *Freundlich* tient au fait qu'ils ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site.

III-5-6-1-c. Modèle de DRK (Dubinin-Kaganer-Radushkevick)[13]

Ce modèle est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \text{ --- [II-11]}$$

Dont

q_e : quantité adsorbée (mol/g)

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol^2/j^2)

q_m : capacité de saturation théorique (mol/g)

ε : potentiel Polanyi (kJ/mol)

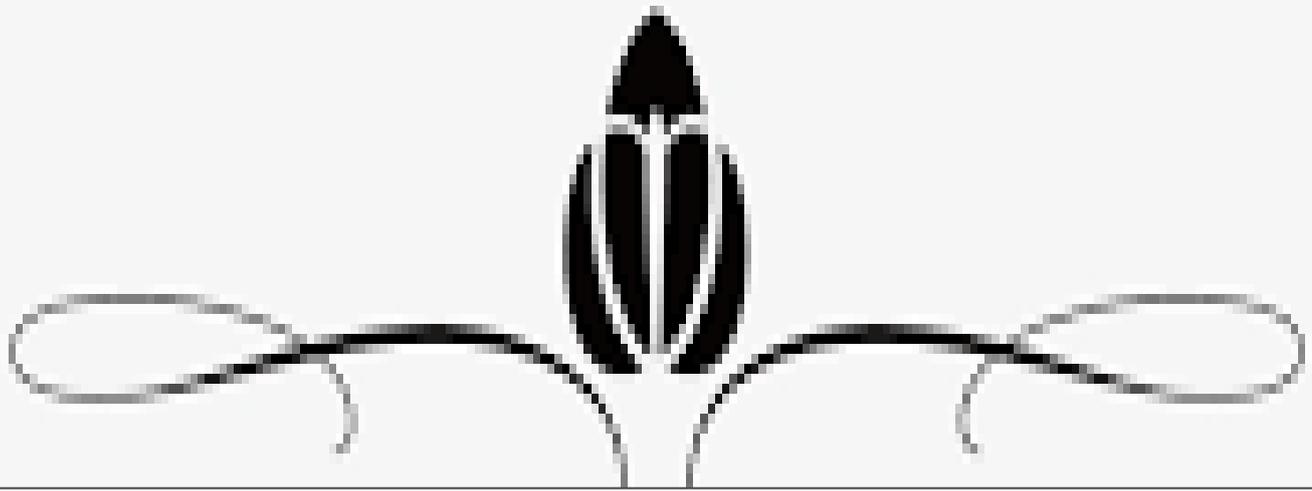
$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \left(\frac{1}{c_e} \right) \right) \text{ --- [II-12]}$$

R : constante de gaz (8.314 j/mol.k)

T : température absolue (K)

Alors :

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \text{ --- [II-13]}$$



Chapitre IV

Résultats de caractérisation et application à
l'élimination du méthyle orange



Résultats de caractérisation et application à l'élimination du méthyle orange

L'étude suivante a pour objective principal de présenter les résultats de caractérisation par les techniques DRX et IRTF et de tester ces échantillons pour l'adsorption du MO. Leur de l'évaluation de l'adsorption du MO, nous variant les paramètres: effet du masse : effet de pH, effet du temps de contact et effet de concentration initial du MO. Nous présentons un détail de l'étude cinétique et de l'étude de l'équilibre d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques et isothermes seront appliqués pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

IV -1-1. Domaine de 3700- 2900cm⁻¹(espace interlamellaire)

Le spectre d'argile brut et purifié sont représentés sur la (Fig IV-1). Ces spectres Montrent des bandes d'absorption autour de 3614, 3549 et 3421 cm⁻¹. Qui correspondent aux modes de vibration de valence symétrique des groupements OH⁻ (v (OH), stretching) liés avec lie avec du cation métallique du feuillet .La bande de vibration de valence symétrique de l'eau libre avoisine la valeur de 3600 cm⁻¹qui correspond à la bande d'absorption des groupements (OH⁻) des molécules d'eau de l'espace interfolier

IV -1-2. Domaine de 1700 -1000cm⁻¹(anions compensateurs)

Dans ce domaine nous observons deux pics principaux entre 1578 et 1379 cm⁻¹ et entre 1262 et 1615 cm⁻¹, ces pics correspondent aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaire. les bandes 1120, 1052 cm⁻¹ qui correspondent aux modes du vibration de valence des groupements Si-O et Si-O-Si.

IV -1-3. Domaine de 1000-500 cm⁻¹(feuillet)

Dans ce domaine, les bandes de vibration de déformation apparaissent a 542 et 452 cm⁻¹ à, les bandes vibration de déformation M-O (M-O-M, O- M-O). La bande située vers 791 qui apparait plus clair sur le spectre de l'argile purifiée ; révèle la présence de la kaolinite.

les bandes des impuretés associées à l'argile située vers 877 cm⁻¹ et 1446 cm⁻¹ indiquent respectivement la présence du quartz et calcite. [1]

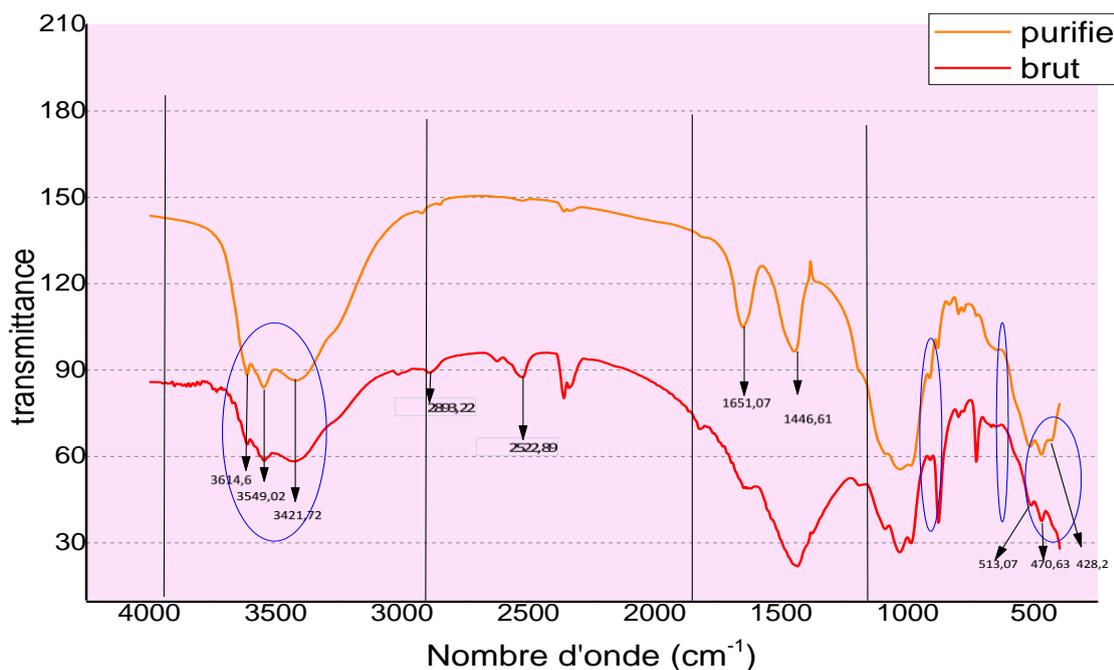


Figure (IV .1) : Le spectre infrarouge d'argile brut et purifiée

IV -1.détermination du point zéro charge du argile purifiée :

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre *Argile purifiée*, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le *pH* ou les charges positives sont égales aux charges négatives. Le protocole expérimental de la détermination du *pHi* est le suivant :

- Préparation des solutions de *NaCl* à *0.01 M* et à différents *pH* initiaux allant de 1 à 12
- Le *pH* a été ajusté par addition de *HCl* et/ou *NaOH* à *0.01M*.
- Mise en contact des masses d'argile de 40 mg avec 50 ml de la solution précédente sous agitation pendant *24 heures*.

La figure (IV-2) représente les résultats obtenus de *pHe* en fonction de *pHi* pour l'argile purifiée. [2]

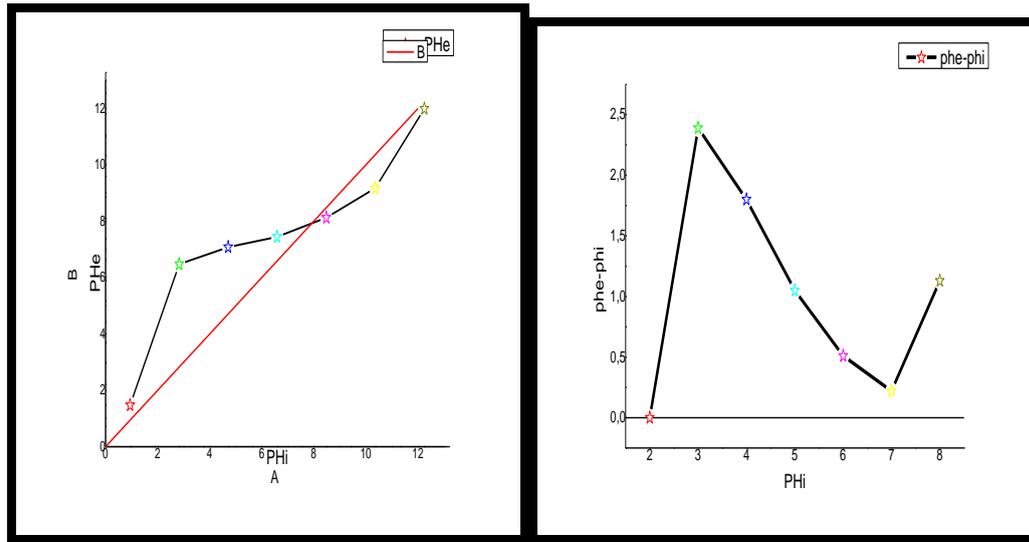
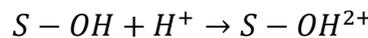


Figure (IV.2) : détermination du point zéro charge d'argile purifiée

D'après cette figure, nous pouvons faire les remarques suivantes :les groupement silanol Si-OH et aluminol (Al-OH), en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du PH de la solution :

Domaine des faibles valeurs de $pHi < 3$:

les sites superficiels S-OH (avec S=Al ou Si) captent union hydrogène selon la réaction suivante : [3]



Donc la surface acquiert une charge positive.

Domaine intermédiaire de $3 < pHi < 8$

Dans ce domaine, nous observons que le pHe demeure constant avec l'augmentation de $pHi_{initiale}$, ce résultat traduit l'équilibre entre les charge positives et la charge négatives, c'est-à-dire les proportions en $S-OH^{+2}$ et $S-O^-$ sont équivalentes .c'est le point de charge nulle (P.C.N),que est proche de **6.35**

Domaine intermédiaire de $pHi > 8$

nous observons dans ce domaine que $pHe < pHi$; cette diminution est expliquée par un excès des charges négative qui sont due probablement à la libération des protons par les sites superficiels S-OH (avec S=Al ou Si) ; selon la réaction suivante :



Donc la surface une charge négative.[4]

IV -2. Étude de l'effet du pH sur l'adsorption :

Le pH est un facteur très important dans les mécanismes de rétention des espèces organiques et non organiques. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du MO sur argile purifiée, on a effectué des mesures d'adsorption à différentes valeurs de pH, variant de 1 jusqu'à 12.

Les résultats de l'adsorption d MO sur l'argile purifiée en fonction du pH sont montrés dans les tableaux (IV-2,) en annexe (III) et les courbes sont présentées dans les figures (IV-3.a), (IV-3.b).

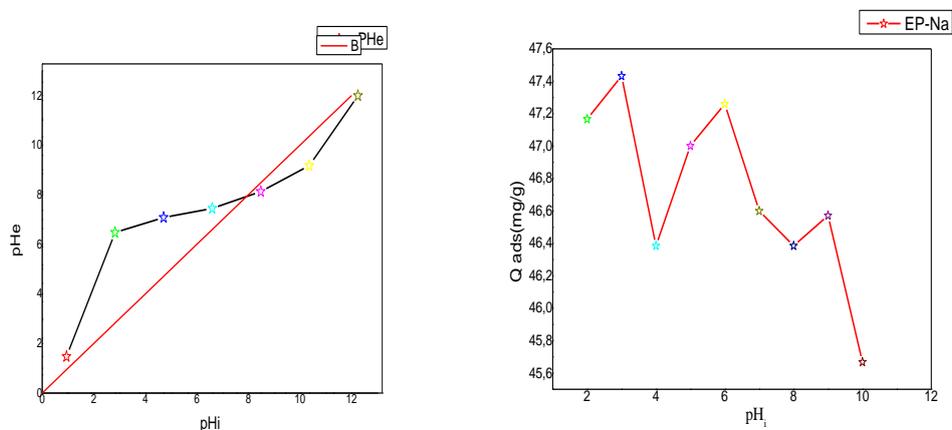


Figure (IV-3): influence du pH_i sur l'adsorption du MO par argile purifiée à ; $m=50\text{mg}$; $C_f= 50/l$; $t=5h$

Nous observons l'après les figures que les quantités adsorbées sont plus grandes en milieu basique, ces observations peuvent être expliquées par l'existence des protons en milieu acide que augmentent la force d'attraction électrostatique entre les molécules de l'adsorbat après le départ des ions OH^- [2]

En milieu basique, les adsorbants prennent une charge négative, lorsque le PH augmente, les quantités adsorbées de MO diminuent pour l'argile. Cette diminution peut être interprétée par l'existence des forces répulsives entre les charges des ions OH^- de la surface de l'adsorbant.

À $\text{pH}=6.35$, la quantité adsorbée est proche de mg/g pour la phase EP-NA qui possède la meilleure capacité d'échange cationique. Donc nous pouvons constater que la meilleure adsorption est celle qui prend lieu dans les domaines faiblement acides et toutes les études se feront par suite à $\text{PH}=6.35$.

nous constatons que les quantités adsorbées diminuent en fonction de l'augmentation du rapport molaire.

Donc nous pouvons constater que la meilleure adsorption est celle qui prend lieu dans les domaines faiblement acides. Toutes les études se feront par la suite à *pH* acide.

IV-3. Effet de masse de l'adsorbant :

Dans cette étude une solution de $C_0=50 \text{ mg. l}^{-1}$, est agitée à une vitesse de 350 tr.min^{-1} , au *pH* de la solution est 3, et mise en contact avec différentes masses de l'argile. La figure 44 représente la variation de la quantité adsorbée et le taux d'élimination du adsorbée en MO en fonction de la masse de l'argile purifiée en suspension dans la solution du méthyle orange.

On constate comme dans le cas de l'argile purifiée une diminution de la quantité adsorbée avec la masse, au moment où le taux d'élimination du adsorbée augmente. Ceci comme il est déjà expliqué est due à l'accessibilité des sites d'adsorption et la surface mise en contact.

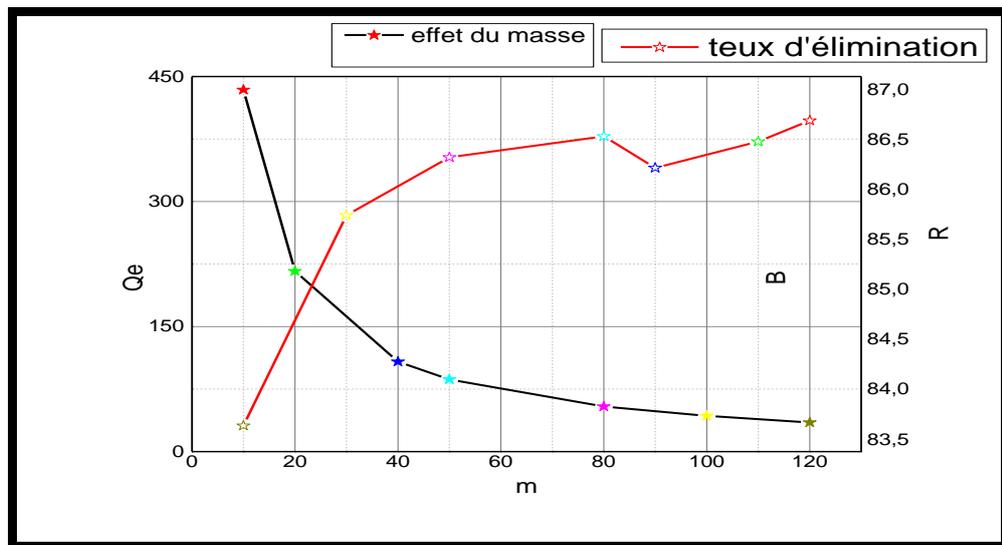
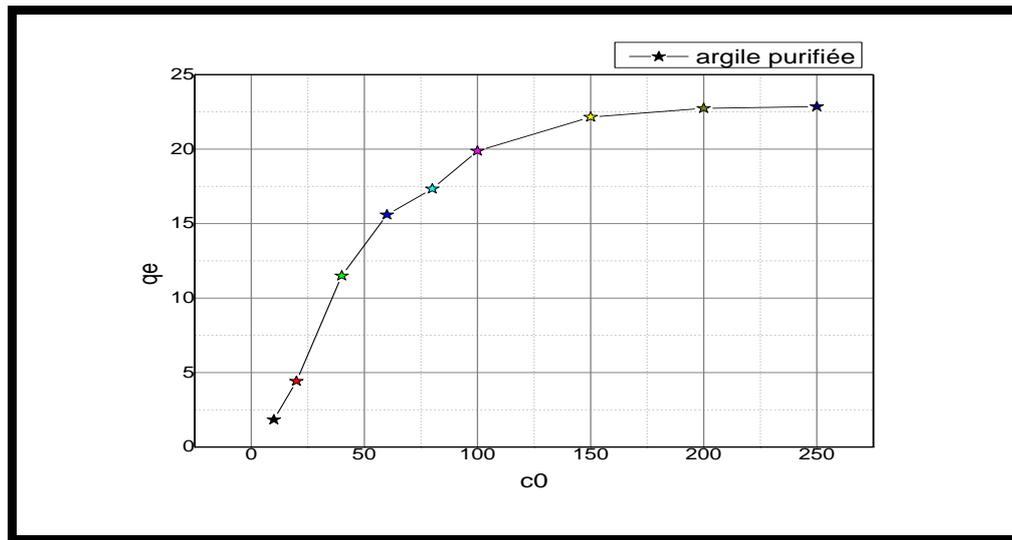


Figure (IV-4) : Effet de la masse de argile purifiée sur l'adsorption de MO à $T=25^{\circ}\text{C}$, $V=50\text{ml}$, $C_i=50\text{mg/l}$, $\text{pH}=3$

IV-3.Effet de concentration initial du MO :

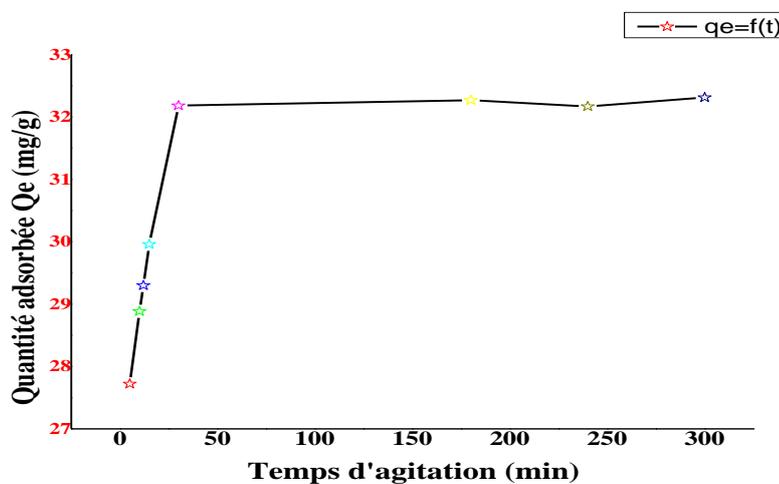
Nous avons variée la concentration initiale des cations du cobalt entre 2 et 200 mg /l, avec une dose de l'argile modifiée fixe (1g/l). Les résultats que nous avons obtenus (figure IV-8) montrent que la quantité adsorbée Q_e (mg/g) augmente à chaque fois que la concentration initiale du métal augmente.



*Figure (IV-5): Effet de la concentration initiale du MO sur la quantité adsorbée
conduction: C_0 : 10-300mg/l, $V=50ml, m=1g/l$.*

IV-4.Etude cinétique d'adsorption (Temps de contact)

Nous avons étudié l'effet du temps d'agitation sur la rétention du MO par l'argile naturel purifiée. La cinétique d'adsorption a été étudiée en fixant la teneur initiale (50 mg/l) et la dose de l'argile introduite (1 g/l).



*Figure (IV-6): Cinétique d'adsorption du MO sur argile (1g/l , pH =3)
Conditions : $C_0=100$ mg/l, dose d'argile = 1g/l.*

Les résultats que nous avons obtenus montrent la rapidité de l'adsorption du MO. L'étude cinétique montrent (figure IV-9). L'équilibre est atteint au bout de 40 min et le rendement d'élimination du MO est (80 %). Tends que l'équilibre atteint ; La quantité adsorbée demeure constante quelque soit le temps d'agitation.

IV-4.1. Etude de l'isotherme d'adsorption

Nous avons exploité les résultats de la variation de la teneur initiale des ions du cobalt pour l'établissement des isothermes d'adsorption pour une dose de 1 g/l de l'argile.

La détermination de la quantité du MO adsorbée à l'équilibre d'adsorption à une température constante, a permis de construire la courbe Q_e en fonction de C_0 dite courbe d'isotherme expérimentale (figure IV-7).

L'isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur l'argile modifiée est illustrée par la figure (IV-7). Selon la classification de Brunauer [5], cet isotherme correspond à l'isotherme de type II.

L'isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur l'argile modifiée est illustrée par la figure (IV-7). Selon la classification de Brunauer [6], cet isotherme correspond à l'isotherme de type II.

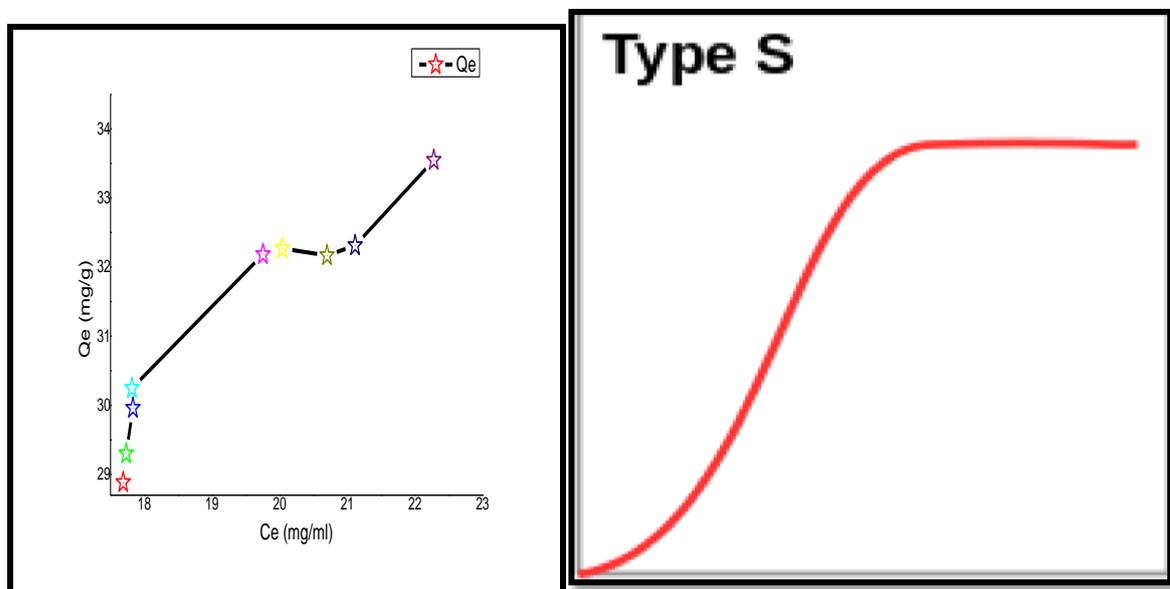


Figure (IV-7): a) Isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur l'argile modifiée, b) isotherme de type II.

Les isothermes de **type II** pour classification de Brunauer sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire. [6]

Modélisation des résultats

Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du MO sur l'argile étudiée, nous avons analysées les données cinétiques sur la base de deux modèles cinétique à savoir: le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre.

Les résultats obtenus ont montré une divergence entre la valeur de la capacité d'adsorption théorique et expérimentale en utilisant le modèle de pseudo premier ordre (figure IV-7). Nous observons également que le coefficient de corrélation est faible (tableau IV-1).

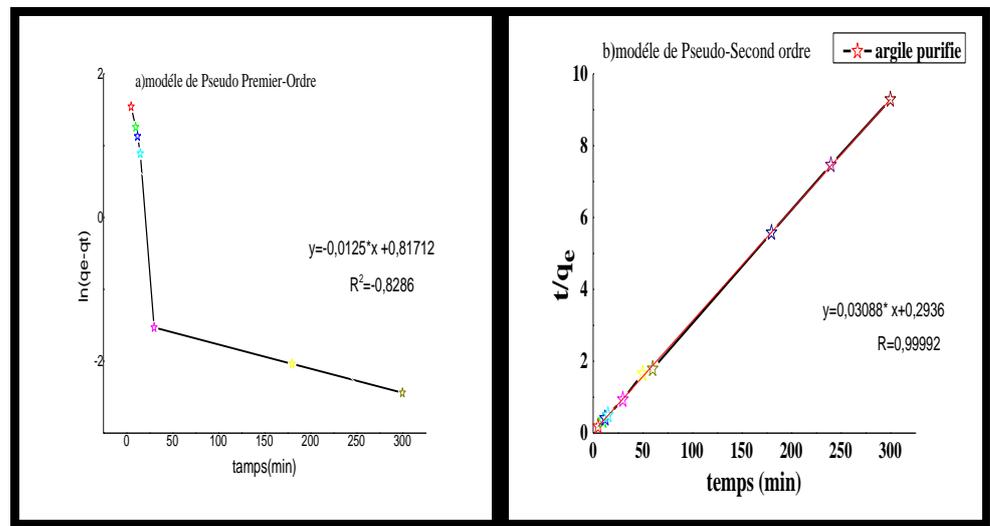


Figure (IV-8): Modélisation de la cinétique d'adsorption du MO. **a)** modèle premier ordre. **b)** modèle deuxième ordre.

Contrairement au modèle précédent, une bonne concordance entre les quantités expérimentales et calculées a été obtenue en utilisant le modèle de pseudo-second-ordre, comme en témoignent les valeurs élevées de R^2 (tableau 1).

Les paramètres cinétiques des deux modèles précités relatifs à l'adsorption du MO sont regroupés dans le tableau (IV-1).

Tableau (IV-1): Les paramètres des modes cinétique d'adsorption du MO sur l'argile purifiée.

Model cinétique Pseudo second- ordre			Model cinétique Pseudo premier ordre			Adsorbant
R^2	K_2 (g/min.mg)	q_e (mg/g)	R^2	q_e (mg/g)	K_1 (l/min)	
0.99992	2,79148	34.0599455	0.8286	1,01257845	-0,81712	Argile Purifie

D'après ces résultats nous pouvons conclure que le modèle de pseudo seconde ordre décrit parfaitement les données cinétiques. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique a été choisi selon le coefficient de corrélation, plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable.

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par le transfert de la masse externe ou la diffusion intra-particulaire ou tous les deux. Nous avons appliqué le modèle de Weber et Moris pour vérifier si la diffusion intra-particulaire est impliquée lors de l'adsorption du cobalt sur l'argile étudiée. [7]

L'application de ce modèle aux données de l'étude cinétique a montré que la ligne droite ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption [8]. La double linéarité observée sur la ligne droite indique que la rétention des cations du métal se déroule en deux étapes (diffusion externe et diffusion intra-particulaire).

Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Pour une compréhension du le mécanisme d'adsorption du MO sur l'argile purifiée, nous avons utilisé trois modelés des isothermes pour simuler les résultats expérimentaux, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich et le modèle de DKR.

L'ajustement linéaire des données points expérimentaux selon les modèles étudiés est illustrée par la figure (IV -9) les résultats du calcul des paramètres des modèles étudiés sont résumés dans le tableau (IV -2).

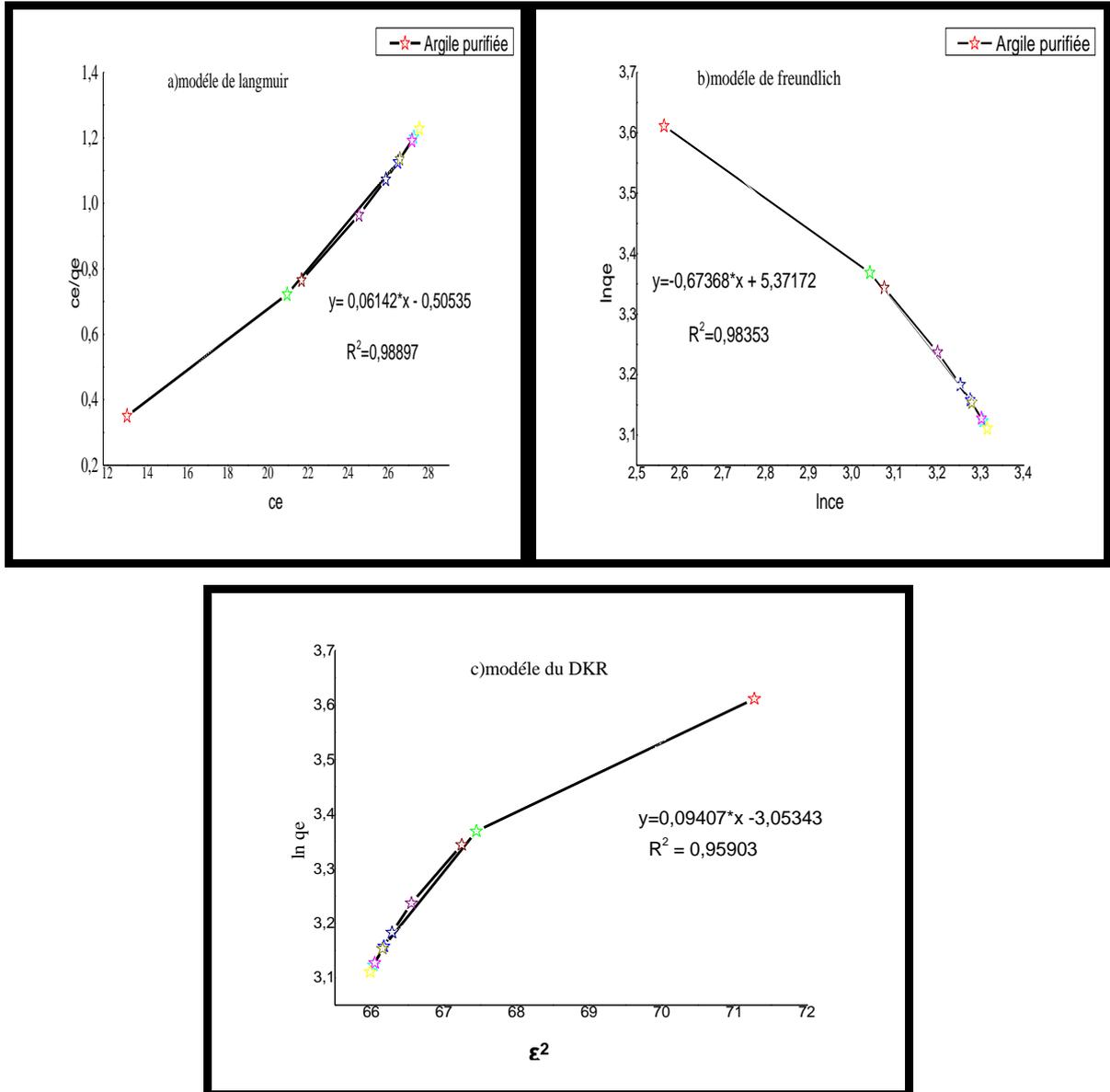


Figure (IV -9): Modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre suivant: (a) le modèle de Langmuir, (b) le modèle de Freundlich, (c) modèle DKR.

La simulation des données expérimentales par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité des trois modèles avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Les résultats de la figure (III-9) ont montré une bonne concordance des points expérimentaux avec le modèle de Freundlich, ce qui indique probablement l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface de l'argile.. [8]

D'autre part, Jiang et al. [9] ont proposé l'existence de différents types de sites sur la surface de l'argile, avec une différence considérable dans l'énergie selon la position de site. Compte tenu des valeurs de R_L ($0 < R_L < 1$) et les valeurs de l'exposant de Freundlich n ($1 < n < 10$), nous pouvons déduire que l'adsorption des cations du métal est favorable en utilisant

l'argile purifiée. La valeur de l'énergie d'adsorption E calculée en utilisant le modèle DKR est de 2,3054 KJ/mol (< 8 KJ/mol), ce qui indique la nature physique de l'adsorption et la dominance des forces de type Vander Waals (tableau III-2).

tableau (IV-2) : les résultats du calcul des paramètres des modèles étudiées.

Adsorbant	Freundlich			Langmuir			
	n	K	R ²	q _m (mg/g)	K _L (l/mg)	R _L	R ²
Argile purifiée	1,484384	215,232	0.98353	16,2813415	0,12153952	0,1413032	0.98887

Dubinin–Radush kevich

Q _s (mg/g)	E (kj/mol)	R ²
0,736870584	2,30546976	0,95903

Références Bibliographie du chapitre IV

- [1] **Lami Nassima**, *Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires Mg_x-Al-CO₃* : Intercalation de la L- tyrosine par reconstruction, université FA Sétif (2008) 54-58.
- [2] **M.BOUHAMD, O.DIA**, étude de l'élimination du colorant Rouge congo par l'adsorption sur des matériaux argileux, Université E H L. El Oued, 2012.
- [3] **F. GOMRI**, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophile. Elimination des chlorophénols, thèse de magister, université FA Sétif, (2010).
- [4] **H. Hea, Ray L. frost, p. yuan, L.Duong, D.yang, Y.Xi, J.T.Kloprogge**, changes in the morphology of organoclays With HDTMA surfactant loading, Applied Clayscience 31(2006)262-271
- [5] **Sun L.M. et Meunier F.**, (2003). 'Adsorption. Aspects théoriques'. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730-1, pp.1-16.
- [6] **Weber W.J. et Morris J.C.**, (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, No 89, pp. 31-60.
- [7] **OUAKOUAK. AK¹, YUCEF L²**. ADSORPTION DES IONS CU²⁺ SUR UN CHARBON ACTIF EN POUDRE ET UNE BENTONITE SODIQUE, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°27, Sept 2016, pp. 39-61.
- [8] **Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z.**, (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. Desalination, No 252, pp. 33-39.



Annexe I



Conclusion générale

la caractérisation de ce type d'argile et de tester leurs capacité de s'adsorber du colorant de type méthyl orange (MO) en étudiant l'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale du soluté, la masse du l'adsorbant, le pH de la solution et le temps adsorbat.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

L'utilisation de L'argile purifiée a montré une bonne efficacité' vis-à-vis de l'élimination du MO des solutions synthétiques. L'étude des paramètres réactionnels tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale C_0 a montré:

- ❖ le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption, le travail à pH acide (pH=3) favorise la rétention du MO.

- ❖ L'étude cinétique a montré la rapidité de rétention du MO sur l'argile avec un rendement très satisfaisant. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption.

- ❖ Pour des concentrations du MO allant de 10 à 250 mg/l, l'efficacité d'adsorption augmente avec la teneur initiale en utilisant une dose fixe de l'argile (1 g/l). La modélisation des résultats de l'équilibre a montré l'applicabilité des trois modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin–Radushkevich. De plus, les isothermes de Freundlich et Langmuir sont les meilleurs isothermes qui décrivent les résultats expérimentaux avec une dominance des interactions physiques de type VanderWaals.

- ❖ Enfin, les résultats obtenus dans ce travail ont montré que l'argile étudiée présente un pouvoir adsorbant intéressant. Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la caractérisation par d'autre technique tel que l'analyse chimique élémentaire et le microscope électronique à balayage (MEB).

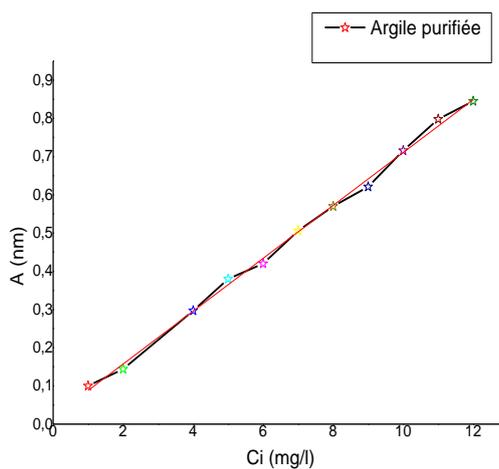
ANNEXES

Annexes :

tableaux (III-1): la courbe d'étalonnage

0	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A (nm)	0,1	0,144	0,297	0,38	0,42	0,506	0,57	0,612	0,716	0,798	0,845

Equation	$y = a + b \cdot x$		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	0,00155		
Pearson's r	0,99875		
Adj. R-Square	0,99722		
		Value	Standard Error
A	Intercept	0,01901	0,00881
	Slope	0,06917	0,00115



tableaux (III-2): Effet de pH d' argile purifiée sur l'adsorption de MO

PH (min)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
1	0,1	0.142
2	0,144	0.215
3	0,297	0.198
4	0,38	0.271
5	0,42	0.228
6	0,506	0.210
7	0,57	0.256
8	0,621	0.271
9	0,716	0.258
10	0,798	0.321
11	0,845	0.202

ANNEXES

tableaux (II-4): Effet de la masse d'argile purifiée sur l'adsorption de MO

m(mg)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
10	13.1946344	434.02683
20	13.40504997	216.48738
40	13.66806944	107.91491
50	13.35244608	86.64755
80	13.56286165	54.02321
100	14.14150447	42.92925
120	16.24566018	34.89764

tableaux (II-5): Effet de la concentration initiale du MO sur la quantité adsorbée

C ₀	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
10	48.16409	1.83591
20	45.57626	4.42374
40	38.50672	11.49328
60	34.40552	15.59448
80	32.66604	17.33396
100	30.12158	19.87842
150	27.8469	22.1531
200	27.25907	22.74093
250	27.14341	22.85659

tableaux (II-6): Cinétique d'adsorption du MO sur argile

t (min)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
5	22.27829984	27.7217
10	21.11590876	28.885
12	20.69989958	29.3
15	20.04002295	29.96
30	17.81652561	32.1835
180	19.75312007	32.2695
240	16.45373691	32.1691
300	17.73045474	32.3125

Résumé

Ce travail a pour objectif principal la purification de l'argile naturelle et de tester leur capacité de s'adsorber le colorant méthyl orange (MO). Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques (IRTF).

L'élimination du MO par cette argile est étudiée en variant les paramètres tels que: le temps de contact, la concentration initiale. Les résultats expérimentaux montrent que ce type d'argile est un bon adsorbant pour ce type de polluants. L'étude cinétique montre que l'adsorption est rapide et les résultats expérimentaux sont bien présentés par le modèle pseudo-second ordre. L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que les modèles: Freundlich et Langmuir sont bien décrits les données expérimentales.

Mots-clés: Argile, Adsorption, Méthyl orange, Langmuir, Freundlich.

المخلص

ان الهدف الرئيسي لهذا العمل هو التنقية بالطين الطبيعية واختبار قدرتها على امتزاز صبغة الميثيل البرتقالي . وتتميز العينات التي تم الحصول عليها من خلال تقنيات مختلفة (FTIR). تتم دراسة إزالة الصبغة بواسطة هذا الطين عن طريق تغيير المعلمات مثل: زمن التماس ، التركيز الأولي. تظهر النتائج التجريبية أن هذا النوع من الصلصال هو ماصة جيدة لهذا النوع من الملوثات. أظهرت الدراسة الحركية أن الامتزاز سريع وأن النتائج التجريبية قد تم تقديمها بشكل جيد من قبل نموذج الطلب الثاني الزائف . تبين دراسة isotherm الامتزاز أن النماذج Freundlich و Langmuir هي بيانات تجريبية وصفت بشكل جيد.

الكلمات المفتاحية: الطين، الإمتزاز، الميثيل البرتقالي، لانغمير، فراندليخ