

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة امحمد بوقرة بومرداس  
UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGUARA BOUMERDES



FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE

**Mémoire de projet de fin d'étude en vue de l'obtention du Diplôme de Master II**

**Domaine :** Science de la Nature et de la Vie

**Filière :** Sciences Biologiques

**Spécialité :** Biochimie appliquée

**Thème :**

**Elimination du bleu de méthylène par adsorption sur une bentonite encapsulée**

Présenté par :

M<sup>elle</sup> CHEUNOUR Fatma Zohra

M<sup>elle</sup> ETTOUIL Wissam

Soutenu devant le jury composé de :

Mr HARITI M.h	Maitre-assistant A	UMBB	Président
Mr YEDDOU. A.R	Professeur	ENS Kouba	Examineur
Mme HAMDACHE. F	Maitre-assistant A	UMBB	Promotrice
Mr HALET. F	Maitre-Conférence B	ENS Kouba	Co-promoteur

**Juillet 2019**

## Remerciements

*Nous commençons par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de nous entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à remercier Monsieur Nadjemi Boubekour, Directeur du Laboratoire des eaux LEDTEEGE à l'ENS de Kouba pour nous avoir permis de travailler au sein de son équipe. Qu'il soit assuré de notre profonde gratitude.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à M<sup>me</sup> Hamdache. F maitre assistante A qui a accepté de nous encadrer, en nous soutenant tout le long de l'élaboration du mémoire.*

*Nous le remercions également pour son soutien moral, sa grande disponibilité, il a été présent dans notre débuts incertains, dans les moments de découragements ou le doute s'installe. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.*

*Monsieur HARITI maitre assistante A à l'université de M'HAMED BOUGARRA-BOUMERDES, nous a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici nos sentiments de respect.*

*Notre vifs remerciements à Monsieur HALET Farid maitre de conférences B à l'université de M'HAMED BOUGARRA-BOUMERDES*

*Nous ne saurions également oublier de remercier Monsieur YEDDOU A.R, Professeur à l'ENS Kouba pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude et notre reconnaissance à toute l'équipe du Laboratoire de traitement des eaux de l'Ecole Normal Supérieur ENS de vieux KOUBA, pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à mon égard durant ce travail.*

*Ainsi que l'ensemble des enseignants de l'UMBB qui ont contribué de loin ou de prêt de notre formation.*

*Enfin, nous rendons hommage et nous exprimons notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

جَهْدَ النفوس وألقوا دونه الأُزرا	دَبَّيْتُ للمجدِ والساعون قد بلغوا
وعانقَ المجدَ من أوفى ومن صَبِرا	وكابدوا المجدَ حتى ملَّ أكثرُهم
لن تبلغَ المجدَ حتى تلغقَ الصِّبرا	لا تحسبِ المجدَ تمرًا أنتَ آكله

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de paramètres d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite encapsulée. Dans l'ensemble des résultats que nous avons obtenus, les essais de l'adsorption montrent que l'équilibre n'est pas atteint au bout de 270 min, l'étude de l'influence de différents paramètres réactionnelles tels que le temps d'équilibre, concentration initiale du colorant, la masse initiale de l'adsorbant, la variation de la température et la variation du pH sur l'adsorption a été ultérieurement réalisée. Les résultats de la modélisation mathématique affirment que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption.

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption montrent que le modèle de Langmuir décrit le mécanisme d'adsorption de notre adsorbant.

**Mots clés :** adsorption, bleu de méthylène, bentonite encapsulée isotherme, cinétique.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة عوامل امتزاز ازرق الميثيلين على البنتونيت مغلفة. في جميع النتائج التي حصلنا عليها ، تبين اختبارات الامتزاز أن التوازن لم يتحقق بعد 270 دقيقة ، ودراسة تأثير عوامل التفاعل المختلفة مثل وقت تم في وقت لاحق إجراء التوازن ، والتركيز الأولي للصبغة ، والكتلة الأولية للامتصاص ، وتباين درجة الحرارة وتغير درجة الحموضة على الامتزاز. تؤكد نتائج النمذجة الرياضية أن النموذج الحركي للترتيب الزائف هو الأنسب لوصف حركية الامتزاز

يقلل من آلية الامتزاز في المادة الممتصة لدينا Langmuir تظهر نتائج نمذجة متساوي درجة حرارة الامتزاز أن نموذج الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الميثيلين الأزرق ، البنتونيت المغلف بالتساوي ، الحركية

## Abstract :

The objective of this work is the study of adsorption parameters of methylene blue on encapsulated bentonite. In all the results that we obtained, the adsorption tests show that the equilibrium is not reached after 270 min, the study of the influence of various reaction parameters such as the time of equilibrium, initial concentration of the dye, the initial mass of the adsorbent, the variation of the temperature and the variation of the pH on the adsorption was subsequently performed. The results of the mathematical modeling assert that the kinetic model of the pseudo-second order is the most suitable for describing the kinetics of adsorption.

The results of the modeling of the adsorption isotherms show that the Langmuir model describes the adsorption mechanism of our adsorbent.

Key words: adsorption, methylene blue, isothermal encapsulated bentonite, kinetics.

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma chère mère Assia en particulier qui  
est toujours présente dans mon cœur et m'a  
beaucoup encouragée*

*A mon cher père qui m'a beaucoup soutenu*

*A mes deux frères Mohamed Islam et  
Ishak*

*A mon oncle Djamel et ma tante Lita*

*A mes chères amies Nouha et Khawla*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui sont proches de mon cœur et  
dont je n'ai pas cité le nom*

**Wissam**

## Liste des figures

Figure(1) : Schémas des molécules des phyllosilicates _____	11
Figure (2) : Structure foliaire de la montmorillonite _____	15
Figure(3) : Structure multi-échelle de la montmorillonite _____	16
Figure (4) : représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant _____	19
Figure (5) : classification des isothermes d'adsorption d'après Gilles et Al _____	22
Figure (6) : domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux ____	25
Figure (7): La courbe d'étalonnage _____	31
Figure(8) : pH isoélectrique de la bentonite encapsulée _____	36
Figure(9) : Influence du pH sur la capacité d'adsorption de la BAC _____	37
Figure(10) : Influence du pH sur le taux d'élimination de la BAC _____	37
Figure(11) : Variation du pH final en fonction de pH initiale _____	38
Figure(12) : Evolution de la capacité d'adsorption de BAC en fonction de la concentration _____	39
Figure(13) : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration de la bentonite encapsulée _____	40
Figure (14): Le taux d'élimination du BM en fonction de la concentration de la bentonite encapsulée _____	40
Figure(15) : Influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène à _____	42
Figure(17) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. _____	43
Figure(18) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. _____	44
Figure(19) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. _____	44
Figure (20): Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps. _____	45
Figure(21) : Variation du taux d'élimination en fonction du temps. _____	45
Figure(22) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre _____	46
Figure(23) : Modèle cinétique de pseudo-second ordre _____	47
Figure(24) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre _____	47
Figure(25) : Modèle cinétique de pseudo-second ordre _____	48
Figure(26) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre _____	48
Figure(27) : Modèle cinétique de pseudo-second ordre _____	49
Figure (28) : Application du modèle linéaire pseudo-premier ordre sur les cinétiques à différentes concentrations _____	49
Figure (29): Application du modèle linéaire pseudo-second ordre sur les cinétiques à différentes concentrations _____	50
[BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C° _____	50
Figure(30) : Diffusion intra particulaire _____	51
[BM]=30mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C _____	51
Figure(31) : Diffusion intra particulaire _____	51
[BM]= 60mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C _____	51
Figure(32) : Diffusion intraparticulaire _____	52
[BM]= 100mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C _____	52
Figure(33) : Application du modèle de diffusion intra-particulaire sur les cinétiques à différentes concentrations du BM _____	52
Figure (34) : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite encapsulée _____	53
Figure (35) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par la bentonite encapsulée _____	54
Figure (36) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par la bentonite encapsulée _____	54
Figure(37) : Modèle de Temkin pour l'adsorption de BM par la bentonite encapsulée _____	55
Figure (38) : Variation du facteur de séparation RL en fonction de la concentration initiale C0 _____	56

## Liste des tableaux

Tableau (1) : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. _	7
Tableau (2) : Classification chimique et tinctoriale des colorants _____	9
Tableau (3) : disposition, plan par plan, des ions constituant les 3 types de feuilles _____	13
Tableau (4) : différence entre adsorption chimique et physique _____	18
Tableau (5) : Principales caractéristiques physiques de quelques adsorbants. _____	20
Tableau (6) : Valeurs du facteur de séparation _____	23
Tableau(7) : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène _____	29
Tableau (8) : Absorbances des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs _____	31
Tableau (9) : la masse volumique apparente de la bentonite brute _____	35
Tableau (10) : l'humidité résiduelle de la bentonite _____	35
Tableau (11) : pH eau (pH de contact) de la bentonite encapsulée _____	35
[BAC]=1g/L, V= 50ml, T= 25°C _____	38
Tableau(12) : Variation du pH final en fonction du pH initial _____	38
Tableau(13) : Les paramètres cinétiques pour le modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre _____	50
Tableau (14) : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire _____	53
Tableau(15) : les paramètres d'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Temkin _____	55

# **SOMMAIRE**

# Table des matières

## Remerciements

## Dédicaces

## Liste des figures

## Liste des tableaux

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités sur les colorants .....</b>	<b>3</b>
Définition d'un colorant : .....	3
Origine de la matière colorante : .....	3
Structure des colorants : .....	3
Classification des colorants : .....	4
Les colorants azoïques.....	4
Les colorants anthraquinoniques .....	4
Les colorants indigoïdes .....	5
Les colorants xanthènes .....	5
Les phtalocyanines .....	5
Les colorants nitrés et nitrosés .....	5
Applications des colorants synthétiques :.....	6
Toxicité des colorants :.....	6
Traitement des eaux usées colorés :.....	6
<b>Chapitre 2 : Généralités sur les argiles .....</b>	<b>8</b>
Définition des argiles.....	8
Classification des argiles :.....	8
Famille des minéraux à 10Å : .....	9
Famille des minéraux à 14Å : .....	9
Minéraux inter stratifiés :.....	9
Les propriétés des argiles.....	10
Capacité d'échange cationique : .....	10
Le gonflement cristallin :.....	10
Le gonflement osmotique : .....	11
Domaine d'utilisation des argiles :.....	11
La bentonite : .....	11
Structure de la bentonite : .....	11
Microstructure de la bentonite :.....	12
<b>Chapitre 3 : Adsorption.....</b>	<b>14</b>

L'adsorption en phase liquide : .....	14
Définition : .....	14
Les types d'adsorptions : .....	14
Les adsorbants : .....	15
Caractéristiques des adsorbants .....	16
Les facteurs influençant l'adsorption : .....	17
La température.....	17
Nature de l'adsorbant .....	17
Nature de l'adsorbat : .....	17
Le ph .....	18
Polarité : .....	18
Vitesse d'agitation : .....	18
Les isothermes d'adsorptions : .....	18
Classification des isothermes d'adsorptions : .....	19
Modélisation des isothermes : .....	19
La cinétique d'adsorption.....	21
Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	22
Les applications de l'adsorption en phase liquide .....	23
<b>Chapitre 4 : Matériels et méthodes .....</b>	<b>25</b>
Les produits et appareillages utilisés : .....	25
Les produits utilisés : .....	25
Appareillage : .....	25
Protocole expérimental : .....	25
Caractéristiques de l'adsorbat (le bleu de méthylène) : .....	26
Caractérisation de l'adsorbant (la bentonite encapsulée) : .....	26
Masse volumique : (La masse volumique en vrac).....	26
Humidité résiduelle : .....	27
pH de contact .....	27
pH au point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) .....	27
Spectrophotométrie : .....	27
La courbe d'étalonnage.....	28
Etude de l'adsorption .....	29
Influence des paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption : .....	29
<b>Chapitre 5 : Résultats et discussions.....</b>	<b>32</b>
Caractérisation physico-chimique de la bentonite encapsulée : .....	32
La masse volumique .....	32

L'humidité résiduelle .....	32
pH eau (pH de contact) : .....	32
pH isoélectrique .....	33
Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite encapsulée .....	33
Influence des paramètres physicochimiques .....	33
<b>Conclusion général :</b> .....	<b>54</b>
<b>Bibliographie</b>	

**Partie**  
**bibliographique**

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'eau représente plus de 70% de la surface de la terre, il est indispensable de la survie des êtres vivants, mais au cours de l'évolution industrielle les ressources en eau sont menacées par les activités humaines industrielles, agricoles et agroalimentaires, la pollution des eaux provoquent un déséquilibre de l'écosystème qui entraîne l'extinction des espèces animales et végétales et intimide la santé de l'homme.

Cependant les effluents industriels comme les industries textiles par exemple font partis des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par de fortes colorations, de forte variation de pH et biotoxicité élevée, environ 5 à 25 % des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et sont susceptibles de polluer les eaux. La présence de 10 à 20 mg/L de ce colorant dans l'eau peut conduire à l'inhibition du processus de la photosynthèse laquelle va entraîner la disparition des espèces aquatiques notamment la faune et la flore.

Le bleu de méthylène qui est l'un des colorants les plus utilisés dans la teinture de plusieurs supports, surtout la soie, le coton, le bois et pour la coloration temporaire du papier.

Plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux usées sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physiques, ces méthodes englobent entre autres procédés la floculation, la précipitation, la filtration sur membrane, l'échange d'ions l'irradiation et l'adsorption, la plupart de ces méthodes sont coûteuses, exigent beaucoup d'énergie, produisent d'énormes quantités de boues ou génèrent des dérivés parfois plus toxiques que les produits initiaux eux-mêmes.

Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption qui s'avère être la plus efficace car elle permet l'élimination complète d'un polluant, le charbon actif est l'un des adsorbants le plus utilisé à ce fond, cependant le coût de production de ce dernier est souvent très élevé. Plusieurs travaux sont menés par de nombreux scientifiques du monde entier pour la préparation des substances adsorbants peu coûteux régénérables et éventuels à l'adsorption des colorants organiques, en utilisant des matériaux précurseurs qui sont disponibles localement à partir des sources naturelles, comme les argiles.

Dans cette étude on a travaillé sur la bentonite encapsulée, qui est obtenue à partir de l'encapsulation de la bentonite brute par l'alginate afin de permettre la réutilisation de cet adsorbant et aider à l'utiliser dans les colonnes.

Ce travail est subdivisé en deux grandes parties :

La première partie est la partie bibliographique qui renferme trois chapitres

## Introduction

Le premier chapitre donne un aperçu sur les colorants synthétiques

Le deuxième chapitre donne une présentation de la structure et de la composition chimique des argiles.

Le troisième chapitre présente des généralités sur le phénomène d'adsorption.

La deuxième partie concerne l'étude expérimentale où nous avons présenté le matériel employé, la méthodologie de travail suivi des résultats obtenues et leurs interprétations.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale.

### Chapitre 1 : Généralités sur les colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

#### *Définition d'un colorant :*

Les colorants se définissent par un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et structures aromatiques conjuguées ; la molécule colorante est appelée chromogène. (Kasiri, 2011)

Ce sont des composés organiques insaturés et ou aromatiques (abondance des atomes de carbone). (Sophie & William, 2012)

Un colorant ou un pigment est un composé qui absorbe l'énergie électromagnétique dans le spectre visible ou dans l'UV. (Muriel, Philippe, & Andrée, 2012)

#### *Origine de la matière colorante :*

Depuis longtemps, les colorants sont extraits à partir de plantes, animales et minérales. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en générale. (Khalfaoui, 2012)

#### *Structure des colorants :*

Les colorants absorbent les radiations de la lumière blanche ce qui apporte aux électrons de passer à un niveau d'énergie supérieure ; les deux couleurs absorbées et observées sont complémentaires.

Cette absorption est due à des groupes chromophores et auxochromes qui entrent dans la composition chimique des colorants.

Le groupe chromophore est un ensemble d'atomes insaturés responsables de la couleur et le groupe auxochrome est un groupe qui permet la fixation des colorants sur le substrat

## Partie bibliographique

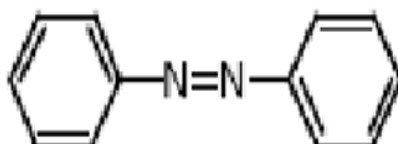
Tableau (1) : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

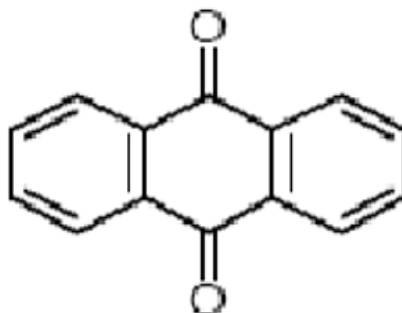
### *Classification des colorants :*

La classification chimique est la plus rencontrée dans les industries de textile, papier, cuire...etc. Elle repose sur la nature chimique du groupe chromophore.

Les colorants azoïques : ils constituent la famille la plus importante et représentent 70% de la production mondiale des colorants synthétiques ; on les retrouve en plusieurs catégories : les colorants acides, basiques, directes et réactifs solubles dans l'eau et aussi les azoïques à mordant non anioniques insolubles dans l'eau. Ils sont caractérisés par un groupement fonctionnel azo (-N=N) qui forme des liaisons covalentes avec les groupes (-OH, -NH et SH) des fibres de textiles, coton, soie... etc. ces composés organiques sont utilisés pour la coloration jaune, orange et rouge. Les colorants azoïques sont cancérigènes et réfractaires aux procédés de traitement des eaux usées et sont très résistants à la biodégradation.

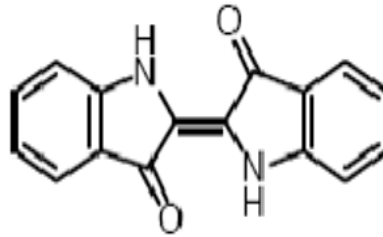


Les colorants anthraquinoniques : c'est la famille la plus importante après les azoïques, c'est un dérivé de l'anthracène et possède un noyau quinonique qui est le chromophore

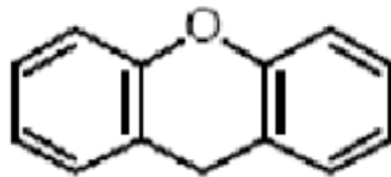


## Partie bibliographique

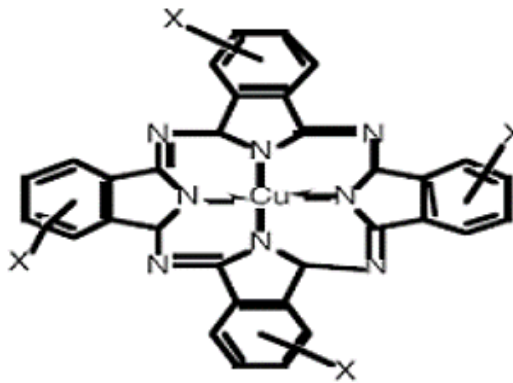
Les colorants indigoïdes : Ce sont les dérivés de l'indigo, elles sont surtout célèbre parce qu'ils sont utilisés dans la coloration des jeans.



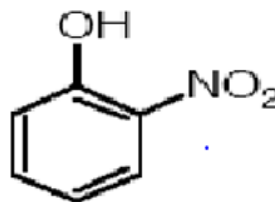
Les colorants xanthènes : Dont le composé le plus connu est la fluorescéine ; ils ont une intense fluorescence utilisée comme marqueur lors d'accident maritime.



Les phthalocyanines : Ont une structure complexe, l'atome central est le cuivre, obtenu par réaction de dicyanobenzène.



Les colorants nitrés et nitrosés : C'est une classe ancienne et très limitée ; ces colorants sont utilisés grâce à leurs simplicités et leurs prix réduits. (Kasiri, 2011)



## Partie bibliographique

Tableau (2) : Classification chimique et tinctoriale des colorants

<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants acides</li><li>- Colorants directs</li><li>- Colorants à mordants</li></ul>	<b>Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants de cuves</li><li>- Colorants au soufre</li><li>- Colorants azoïque</li></ul>
<b>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants basiques</li></ul>	<b>Classe spéciale des colorants</b> <ul style="list-style-type: none"><li>- Colorants dispersés</li><li>- Colorants solubles</li><li>- Pigments</li><li>- Colorants naturels</li></ul>

### *Applications des colorants synthétiques :*

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel ; ils sont largement utilisés dans l'industrie de :

- Textile 60%
- Imprimerie (papier et ancre) 10%
- Matière plastique et élastomère 10%
- Cuire et fourrure 3%

Et aussi sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique ; cosmétique ; agroalimentaire ; photographie...etc.

### *Toxicité des colorants :*

Les classifications chimiques et tinctoriales des colorants démontrent que les colorants organiques synthétiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques qui représentent un effet cancérigène mutagène et tératogène pour la santé (Zollinger, 1997).

Les études montrent que la liaison azo est instable et peut se rompre facilement par l'action enzymatique des mammifères pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence des substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogène (Cl).

L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg L<sup>-1</sup> en colorant azoïque dans l'eau potable. (Khalfaoui, 2012)

### *Traitement des eaux usées colorés :*

Le rejet des composés chimiques dans les effluents pose un risque important car ces rejets composés de surfactants ; de biocides ; de suspensions solides ; de mouillage de colorants et de traces des métaux.

Les procédés couramment utilisés pour le traitement des eaux usées sont

## Partie bibliographique

-Le traitement biologique : il consiste en une digestion des composés organiques par des microorganismes causant la production de dioxyde de carbone et de méthane et /ou accroissement de la population de microorganismes mais ce processus a ses limites.

-Le traitement physique : c'est le procédé le plus simple, réfractaire au traitement biologique, en générale, la floculation et l'adsorption sur le charbon actif sont les plus employées mais le problème de formation de grandes quantités de boues qui se pose, la coagulation et la floculation ne sont pas suffisantes pour résoudre le problème lié à la coloration.

Les méthodes physiques sont remplacées par les méthodes de destruction chimique :

-Le traitement chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions. (DJELLOUL , 2014)

### Chapitre 2 : Généralités sur les argiles

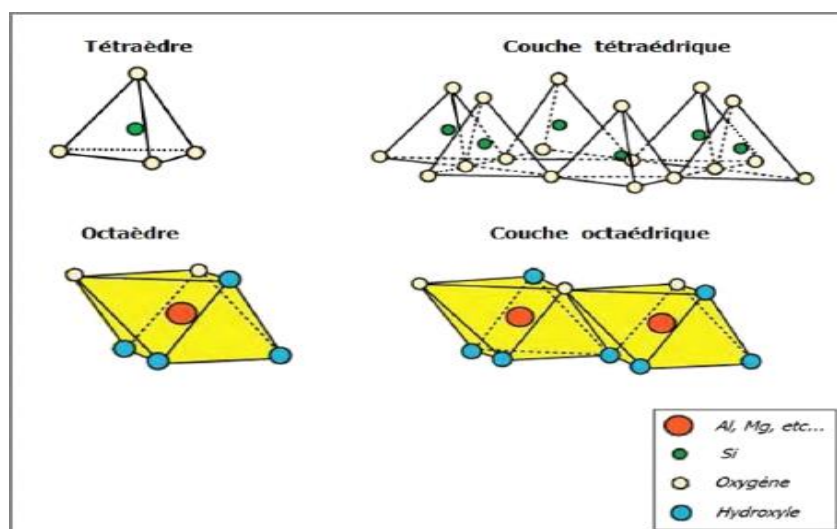
Les argiles se forment par l'altération des minéraux des roches sous l'action des eaux, soit de surface soit hydrothermales, dans les deux cas, il y a un étroite lien entre la présence de l'argile et l'eau (Rautureau, Caillère, & Hénin, 2004) .

#### *Définition des argiles*

Les argiles sont des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend directement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu. (Ait kaid & Chouh, 2015)

Elles se présentent le plus souvent sous la forme de feuillets (les phyllosilicates), ce sont essentiellement des silicates hydratés. (Rautureau, Caillère, & Hénin, 2004)

Il est possible d'imaginer une couche de tétraèdres et une couche d'octaèdres pour former un feuillet caractérisant des minéraux modèles, l'empilement idéal des feuillets conduit généralement à un cristal de petites dimensions comme la figure(1) nous montre :



Figure(1) : Schémas des molécules des phyllosilicates. (Rautureau, Caillère, & Hénin, 2004)

#### *Classification des argiles :*

Il existe différentes classifications des argiles, la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet, les argiles sont classées en quatre groupes :

Famille des minéraux à 7Å :

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite.

La kaolinite est un minéral très commun dans les altérations super gènes. On trouve ce minéral dans les trois environnements qui caractérisent la surface de la terre : les sols, les altérations

## Partie bibliographique

hydrothermales et les sédiments, où il est couramment associé à des phases accessoires (oxyde de fer, titane, illite...) (Rautureau, Caillère, & Hénin, 2004)

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2) (Al_2) (O_5) (OH_4)$  par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets, les espaces inter foliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

### Famille des minéraux à 10Å :

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite.

### Famille des minéraux à 14Å :

Ce type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillet T :O :T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite,  $Mg(OH)_2$  avec substitution Mg-Al). Cette couche octaédrique inter foliaire neutralise les couches portées par les feuillets T :O :T. le minéral type de ces phyllosilicate est la chlorite .

### Minéraux inter stratifiés :

Ces minéraux sont formés d'empilement régulier ou irrégulier de feuillet de deux types différents. Ainsi lorsque l'un des feuillets est de type smectite, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica et l'illite-montmorillonite. (Ait kaid & Chouh, 2015)

Tableau (3) : disposition, plan par plan, des ions constituant les 3 types de feuilles  
(Rautureau, Caillère, & Hénin, 2004)

Type à 7 angströms	Type à 10 angströms	Type à 14 angströms
Kaolinite	Muscovite	Chlorite
$\left. \begin{array}{l} \text{Te} \\ \text{Oc} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6\text{O} \\ 4\text{Si} \\ 4\text{O}+2\text{OH} \\ 4\text{Al} \\ 6\text{OH} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Te} \\ \text{Oc} \\ \text{Te} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6\text{O} \\ 3\text{Si}+2\text{OH} \\ 4\text{O}+2\text{OH} \\ 4\text{Al} \\ 4\text{O}+2\text{OH} \\ 3\text{Si}+1\text{Al} \end{array}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Te} \\ \text{Oc} \\ \text{Te} \\ \text{Oc} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 6\text{O} \\ (4-x)\text{Si}+x\text{Al} \\ 4\text{O}+2\text{OH} \\ 6\text{Mg} \\ 4\text{O}+2\text{OH} \\ (4-x)\text{Si}+x\text{Al} \\ 6\text{O} \\ 6\text{OH} \\ (6-2x)\text{Mg} \text{ et } 2x\text{Al} \\ 6\text{OH} \end{array}$
	In	K k
<p>Dans ce tableau il s'agit des ions <math>\text{Si}^{4+}</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Al}^{3+}</math>, <math>\text{K}^+</math>, <math>\text{O}^{2-}</math>, <math>\text{OH}^-</math> et nom des éléments</p> <p>Te= tétraèdre                      Oc= octaèdre                      In= interfoliaire</p>		

### **Les propriétés des argiles :**

#### Capacité d'échange cationique :

la phase solide imprégnée de liquide développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution, on considère alors que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent les sites d'échange d'ions, la capacité d'échange cationique CEC permet de quantifier les propriétés d'échange d'un minéral argileux vis-à-vis les cations.

#### Le gonflement cristallin :

Il correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés, à l'état sec ; la cohésion des empilements de feuillets résulte d'un équilibre entre forces d'attraction de Van Der Waal et forces électrostatiques entre les feuillets. En présence d'eau ; l'énergie d'hydratation permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuilles et pénétrer dans l'espace interlamellaire.

## Partie bibliographique

### Le gonflement osmotique :

Cette seconde étape du gonflement intervient pour teneur en eau plus élevées, dans ce domaine de gonflement les feuillets sont séparés par des distances plus larges. (DJEBBAR, 2013/2014)

### **Domaine d'utilisation des argiles :**

L'utilisation des argiles se fait sous deux formes poudre ou pâte selon l'usage que l'on veut en faire :

- Domaine artistique Industries céramiques
- Fonderie
- Industrie pétrolière
- Grands travaux et art de l'ingénieur
- Industrie pharmaceutique, médicale, cosmétique
- Industrie chimique
- Industrie minière et fabrication de certains explosifs
- Industrie agro-alimentaire (Rautureau, Caillère, & Hénin, 2004)

### **La bentonite :**

La bentonite est une argile naturelle, tendre, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou jaune claire. (DJEBBAR, 2013/2014)

C'est un matériau qui contient principalement des smectites, des minéraux secondaires, tels que le quartz, la calcite et les micas. (Besq, Malfoy, Pantet, P. Monnet, & Righi, 2003)

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oran, on relève en particulier la carrière de Maghnia (hammam boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'Zila) avec des réserves de deux millions de tonnes. (Ait kaid & Chouh, 2015)

### Structure de la bentonite :

Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite (plus de 80%), la bentonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau, dont la structure est schématisée dans la figure (2)

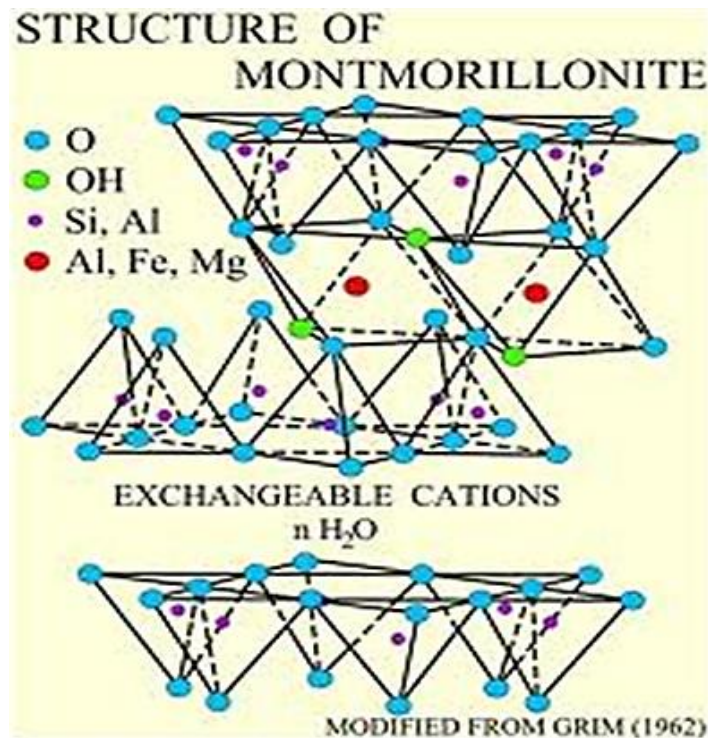


Figure (2) : Structure foliaire de la montmorillonite (Paul & Robeson., 2008)

### Microstructure de la bentonite :

#### *1. Le feuillet*

Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, Il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètre de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau et donc déformables.

Elle se compose en maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nm pour la taille de la particule primaire qui est restée à peu près constante. Lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace inter foliaire est augmenté, à ce moment il y a moins de feuillets dans une particule.

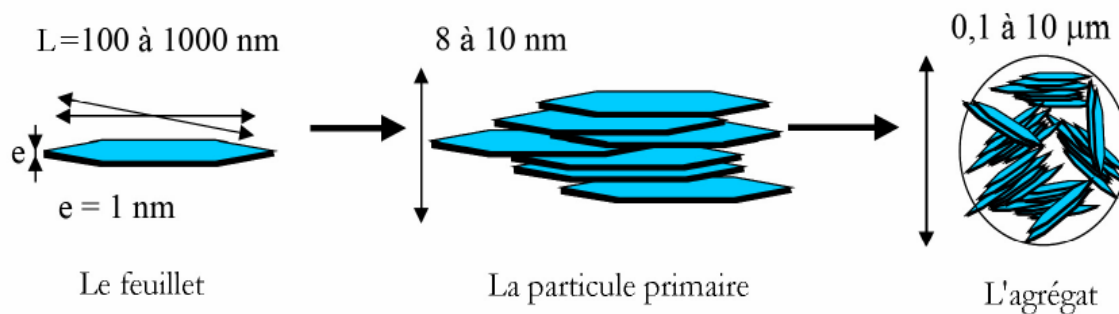
#### *2 La particule primaire :*

Elle se compose en maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nm pour la taille de la particule primaire qui est restée à peu près constante. Lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace inter foliaire est augmenté, à ce moment il y a moins de feuillets dans une particule. (F. Assassi, 2010)

### 3-L'agrégat :

L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne de 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30  $\mu\text{m}$ ), encore appelés agrégats, Sa taille est environ de 0.1 à 10 microns ; l'agrégat est un groupement des particules primaires orientées dans toutes les directions. (F. Assassi, 2010)

Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi-échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement



Figure(3) : Structure multi-échelle de la montmorillonite (F. Assassi, 2010)

### L'alginate :

Les alginates sont des polymères saccharidiques extraits principalement des algues brunes de la classe des Phéophycées

#### Domaines d'applications :

Ils sont utilisés dans l'industrie de textile, alimentaire, pharmaceutique et dans l'imprimerie, mais toutes ces industries y trouvent une propriété commune : la capacité de gélification qui va utiliser dans la technologie de micro encapsulation. (DJEBRI, BOUKHALFA, & BOUTAHALA, 2017).

### Chapitre 3 : Adsorption

#### *L'adsorption en phase liquide :*

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption (Chitour, 2004)

#### *Définition :*

L'adsorption est un processus où l'adsorbat (gaz /liquide) se fixe sur l'adsorbant (solide), on distingue deux types d'adsorption chimique et physique selon la nature des interactions qui se produisent entre les deux phases (liquide/ solide) (Ait kaid & Chouh, 2015)

#### *Les types d'adsorptions :*

Selon la nature de liaisons formées, on distingue deux types d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique, les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont regroupés dans le tableau(4).

## Partie bibliographique

Tableau (4) : différence entre adsorption chimique et physique (Chitour, 2004)

	<u>Adsorption chimique</u>	<u>Adsorption physique</u>
<i>Nature des interactions</i>	Liaison forte (grande affinité adsorbant / adsorbé)	Liaison faibles force de van der Waal
<i>Quantité adsorbée</i>	Déterminé par le nombre de sites de surface	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
<i>Caractère de la surface</i>	Homogène : les sites ne sont pas équivalents de point vu énergétique	Plus ou moins homogène
<i>Caractéristique de phénomène</i>	Spécifique	Non spécifique
<i>Chaleur d'adsorption</i>	$\geq 50 \text{ KJ/mol}$	De 100 à 1000 KJ/mol
<i>vitesse d'adsorption</i>	Limitée	Très marquée
<i>Mobilité des espèces adsorbées</i>	Limitée	Très grande
<i>Influence de l'élévation de la température</i>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

### *Les adsorbants :*

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale, Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon active, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques (Chaheb, 2016),

Les capacités d'adsorption particulièrement de ces matériaux sont liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques, la classification des pores proposée et adoptée actuellement par l'union internationale de chimie pure et appliquée (U.I.C.P.A) est fondée sur leurs tailles, trois catégories de pores ont été définies :

- Les micro-pores (rayon  $< 2 \text{ nm}$ )
- Les méso-pores ( $2 < \text{rayon} < 50 \text{ nm}$ )

- Les macro-pores (rayon  $r > 50\text{nm}$ ) (DJEKBAR, 2013/2014)

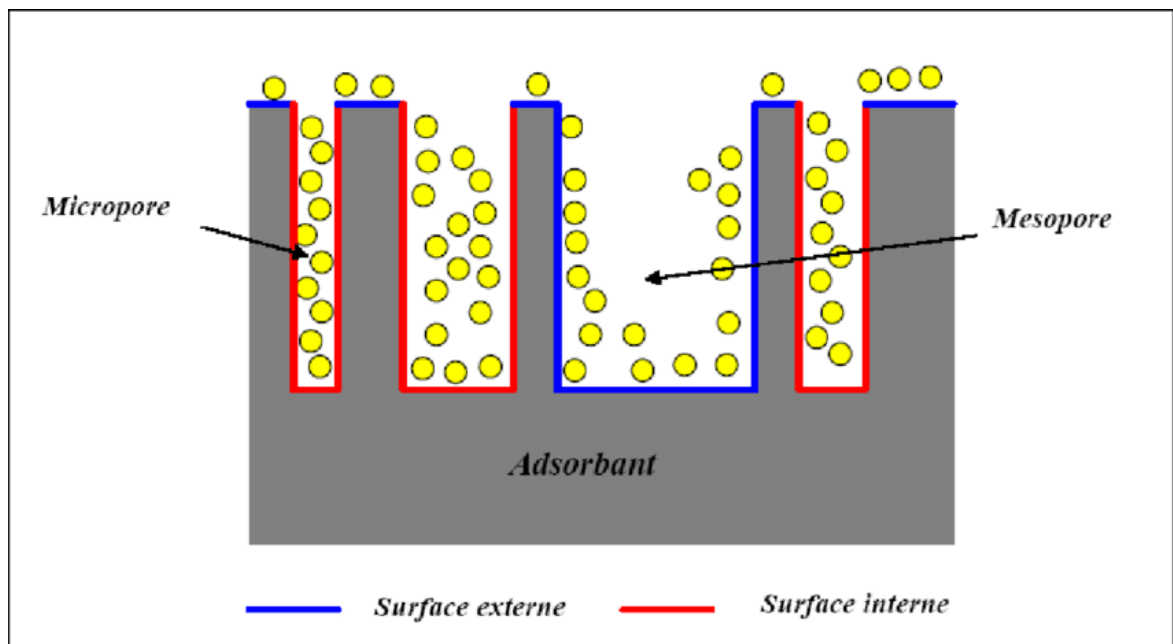


Figure (4) : représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant. (DJEKBAR, 2013/2014)

Les zéolites, les gels de silice, l'alumine activée, les argiles, et plusieurs d'autres matériaux sont utilisés comme supports adsorbants dans l'industrie mais le charbon actif est le plus utilisé.

### *Le charbon actif :*

Le charbon actif est largement utilisé dans un grand nombre de procédés grâce à ses propriétés surfaciques importantes. Il représente une certaine micro-cristallinité plus au moins désordonnée qui est due à la présence d'hétéroatomes tels que l'oxygène et l'hydrogène, aux défauts tels que les sites réticulaires vacants dans les charbons actifs. Il est obtenu par carbonatation sous une atmosphère inerte à partir du bois, charbon, des noix de fruits, ... etc. (Chand Bansal & Goyal, 2005)

### *Caractéristiques des adsorbants*

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique (YAHIAOUI, 2012).

## Partie bibliographique

### *La surface spécifique :*

La surface spécifique ou aire massique en ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules, la surface interne est la surface microporeuse présente par les parois des micropores, la surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des méso-pores et des macro-pores, ainsi que la surface non poreuse. (DJEBBAR, 2013/2014)

On donne dans le tableau (5) quelques caractéristiques de ces supports :

Tableau (5) : Principales caractéristiques physiques de quelques adsorbants. (DJEBBAR, 2013/2014)

<i>Adsorbants</i>	<i>Taille des pores (nm)</i>	<i>Surface spécifique (<math>m^2/g</math>)</i>
<i>Charbon actif</i>	1,0 à 4,0	400 à 2 000
<i>Gels de silices</i>	2,0 à 5,0	600 à 800
<i>Zéolites</i>	0,3 à 0,8	500 à 800
<i>Alumines activées</i>	1,0 à 6,0	200 à 400

### *Les facteurs influençant l'adsorption :*

#### La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

#### Nature de l'adsorbant

L'influence de l'adsorbant peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique.

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés (Fourdrin, 2012)

#### Nature de l'adsorbat :

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires (ERRAIS, 2011).

## Partie bibliographique

D'après la règle de LUNDENIUS : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée".

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi, les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

### Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH (IBOUKHOULEF, 2014).

### Polarité :

Un soluté polarisé aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbât soient de polarité voisine

### Vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation est une condition opératoire physique qui n'a pas de relation avec la nature chimique de l'adsorbant utilisé. Dans le cas d'un système solide - liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules (yahiaoui, 2012).

### **Les isothermes d'adsorptions :**

L'établissement des isothermes d'adsorption fondé sur des prototypes mathématiques d'hypothèses propres à chaque modèle permet d'avoir un accès théorique du mécanisme d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption permet aussi de connaître la capacité d'adsorption maximale d'un adsorbant, cette donnée est obtenue à l'équilibre (équilibre fluide-solide), à température et pression constante en connaissant la concentration du fluide et la dose d'adsorbant

La capacité d'adsorption est déterminée par cette relation :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m_{ads}} \quad \ll 1 \gg$$

Où :

**C<sub>i</sub>**: La concentration initiale du liquide.

**C<sub>e</sub>**: La concentration du liquide à l'équilibre,

**q<sub>e</sub>** : La capacité d'adsorption à l'équilibre

**V** : Le volume du milieu,

## Partie bibliographique

$m_{ads}$  : La masse de l'adsorbant utilisé.

Les données expérimentales obtenues seront exploitées ensuite par des modèles mathématiques qui seront cités par la suite.

### Classification des isothermes d'adsorptions :

Les isothermes d'adsorption sur les solides ont été classées par GILES et al., en quatre principales classes (S, L, H et C) pour les différents solutés à solubilité limitée, le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont :

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de palier sur l'isotherme.
- Le type d'adsorption des moléculaires adsorbées.

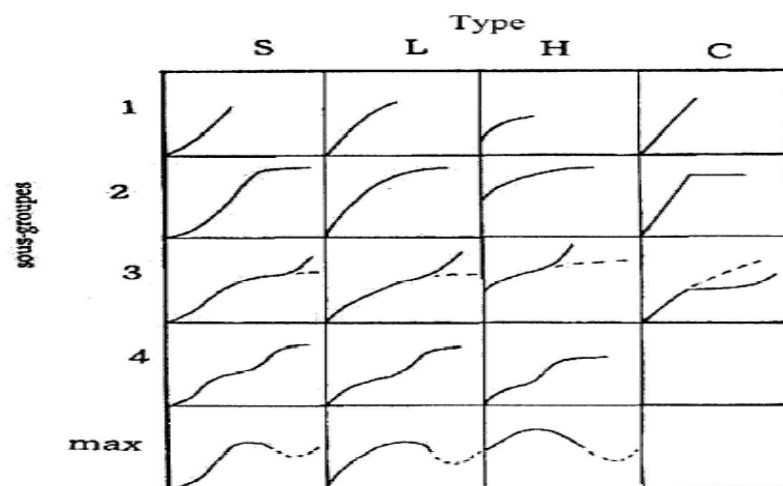


Figure (5) : classification des isothermes d'adsorption d'après Giles et al (Chitour, 2004)

### Modélisation des isothermes :

Plusieurs équations mathématiques permettent de modéliser les isothermes d'adsorptions, que ce soit en phase liquide ou en phase gaz, Les deux équations les plus largement utilisées sont celles de **Langmuir** et de **Freundlich** pour la description d'un grand nombre de systèmes d'adsorption en phase liquide.

### Modèle de Langmuir :

En 1918, la première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur une surface plate est proposée par **Langmuir**, le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La surface est énergétiquement homogène.
- L'adsorption est localisée, les molécules ou les atomes sont adsorbés sur des sites bien définis.

## Partie bibliographique

➤ Chaque site ne peut accommoder qu'une seule molécule.

ce modèle représente très bien l'isotherme de type I de la classification de (adsorption en monocouche). Son expansion pour la description de l'adsorption en phase liquide donne lieu à l'équation (1), qui décrit l'équilibre :

$$q_e = \frac{q_m c_e}{1 + b c_e} \quad \ll 1 \gg$$

b : constante d'équilibre (l/mg)

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

La forme linéaire de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime ( $q_m$ ) et la constante de Langmuir **b**, cette linéarité est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{1}{q_m \times b \times c_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad \ll 2 \gg$$

**Facteur de séparation  $R_L$  :**

Certains facteur définissent le rapport  $R_L$  comme une grandeur adimensionnelle indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable quand  $R_L$  tend vers zéro et d'autant plus défavorable quand  $R_L$  tend vers un. L'expression de  $R_L$  est donnée par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot c_0} \quad \ll 3 \gg$$

Tableau (6) : Valeurs du facteur de séparation

Valeur de $R_L$	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

*Modèle de Freundlich*

C'est l'une des équations empiriques les plus anciennes utilisées pour la description des résultats expérimentaux, Le modèle est vérifié dans le cas des solides dont la surface est hétérogène (les sites sont de différents potentiels d'adsorption). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes : (Chaouati, 2015)

## Partie bibliographique

- Possibilité d'une adsorption infinie (pas de phénomène de saturation)
- Existence de multicouches
- Possibilité d'interaction entre les espèces adsorbées
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption
- Surface non homogène

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation ci-dessous :

$$q_e = k_f c_e^{1/n} \quad \text{« 4 »}$$

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$k_f$  : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat

$n$  : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

La forme linéaire de cette équation permet de déterminer les constantes de ce modèle. Cette linéarité est donnée par l'équation « 5 » :

:

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln c_e \quad \text{« 5 »}$$

### 3-Modèle de Temkin

C'est un modèle semi-empirique qui est beaucoup plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique, Dans ce modèle on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement, La forme linéaire de l'équation décrivant ce modèle est :

$$q_e = B_T \ln k_T + B_T \ln c_e \quad \text{« 6 »}$$

Avec :

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

$R$  : Constante des gaz parfaits (8.314 J/mol .K).

$T$  : Température absolue (K).

$b$  : Constante de Temkin en relation avec la chaleur d'adsorption (J/mol).

$k_T$  : Constante de Temkin (L/mg)

### La cinétique d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes, La figure (7) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

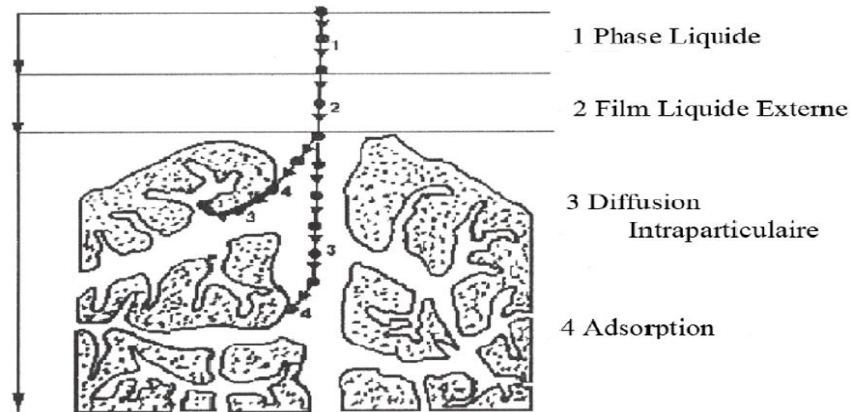


Figure (6) : domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux  
Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes

- 01) Diffusion de la phase externe vers celle située au voisinage, De la surface de l'adsorbant.
- 02) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 03) transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 04) réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée immobile.

### Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### *1-Modèle de Lagergren (modèle cinétique de pseudo premier ordre) :*

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant « t » est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant.

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \ll 7 \gg$$

$q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (m

$q_t$  : la quantité adsorbée au temps (mg/g)

$k_1$  : la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-cinétique de premier ordre (1/min)

L'intégration de l'équation « 7 » donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad \ll 8 \gg$$

$$q_e = \left[ \frac{(c_0 - c_e)}{m} \right] \times V \quad \ll 9 \gg$$

## Partie bibliographique

$$q_t = \left[ \frac{(c_0 - c_e)}{m} \right] \times V \quad \ll 10 \gg$$

$C_0$  : concentration initial en adsorbat (mg/l).

$C_e$  : concentration finale en adsorbat à l'équilibre (mg/l)

$C_t$  : concentration à l'instant en adsorba (mg/l)

$V$  : volume de solution (L)

$m$  : masses de l'adsorbant (g)

### *2-Modèle de Blanchard (modèle cinétique de pseudo-second ordre) :*

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide n il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \ll 11 \gg$$

$K_2$  ; la constante de vitesse d'adsorption de cinétique pseudo- second ordre (l/min).

L'intégration de l (équation « 11 » donne :

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) \times t \quad \ll 12 \gg$$

### *3-Modèle de Weber et Morris (diffusion intra-particulaire) :*

Ce modèle est proposé par weber et Marris, il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_d \times t^{\frac{1}{2}} + C \quad \ll 13 \gg$$

Où

$K_d$  : Constante de diffusion intra particule en (mg/g min<sup>1/2</sup>).

$C$  : Quantité adsorbée à la couche limite interfaciale (mg/g).

$t$  : Temps en (min).

### *Les applications de l'adsorption en phase liquide :* (Chitour, 2004)

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide, dans plusieurs domaines :

1-Traitement des solutions diluées.

2-Applications industrielles diverses :

- La décoloration des jus sucrés.
- La purification de divers produits pétroliers et de matière grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation des produits organiques industrielles.

3- Fractionnement des mélanges liquides.

4- Séparation en pétrochimie.

## **Partie bibliographique**

5- Séparation en chromatographie d'adsorption liquide-solide.

6- Application en teinture.

**Partie**  
**expérimentale**

# **Chapitre IV**

## **Matériel et méthodes**

### Chapitre 4 : Matériels et méthodes

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de l'adsorption sur un support solide (bentonite encapsulée) d'un polluant organique (bleu de méthylène) présent dans une solution synthétique.

#### *Les produits et appareillages utilisés :*

##### Les produits utilisés :

Les produits utilisés sont de type analytique de marque biochem chemopharma, ce sont :

- Le bleu de méthylène ( $C_{16}H_{18}ClN_3 \cdot xH_2O$ ) de masse molaire 319,852 g/mol
- Hydroxyde de sodium (NaOH) de masse molaire 40g/mole et de pureté 99%.
- Acide nitrique ( $HNO_3$ ) de masse molaire 63,01g/mole et pureté 99%.

##### Appareillage :

pH mètre de marque JENWAY.

Etuve de marque WISEVEN WON-32.

Balance analytique de marque AXIS.

Secoueuse de type GFL 3015.

Agitateur magnétique HEIDOLPH, MR3001K

Plaque chauffante de marque HEIDOLPH, MR3001K

Thermomètre

Spectrophotomètre UV/visible de marque PRIM

#### *Protocole expérimental :*

La méthodologie de travail consiste en premier lieu à caractériser l'adsorbant (bentonite encapsulée), puis étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques tels que : le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la concentration de l'adsorbant et la température, sur la capacité d'adsorption de ce matériau.

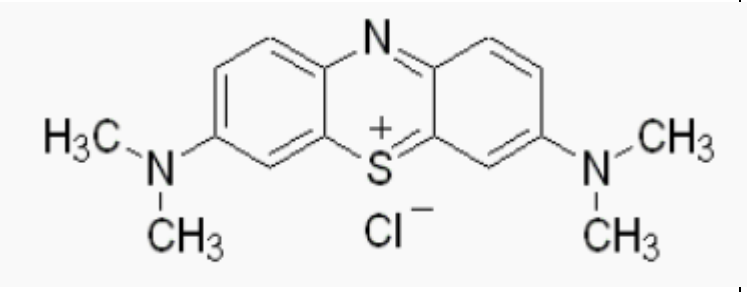
#### *Caractéristiques de l'adsorbat (le bleu de méthylène) :*

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthionium) est un colorant cationique basique, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines et dérivé de phénothiazine, il existe sous forme d'une poudre verte foncée. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C). Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

Il sert d'indicateur coloré redox, Il est employé comme colorant histologique et peut servir d'antiseptique ou en traitement d'appoint des plaies superficielles (CHAWKI , 2014 )

Les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène sont présentées dans le tableau (7).

Tableau(7) : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (CHAWKI , 2014 )

Dénomination	Bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium)
<b>Appellation chimique</b>	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
<b>Famille</b>	Colorant basique
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3 S \cdot xH_2O$
<b>Masse molaire (g /mol)</b>	319,852
<b>Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C</b>	50
<b>Point de fusion (°C)</b>	180
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	664
<b>Structure</b>	

### *Caractérisation de l'adsorbant (la bentonite encapsulée) :*

#### Masse volumique : (La masse volumique en vrac)

La masse volumique apparente d'un matériau est la masse volumique d'un mètre cube du matériau pris en tas, comprenant à la fois des vides perméables et imperméables de la particule ainsi que les vides entre particules. La masse volumique apparente d'un matériau pourra avoir une valeur différente suivant qu'elle sera déterminée à partir d'un matériau compacté ou non compacté.) ( GHOMARI F & Mme BENDI-OUIS , 2007 -2008)

Pour déterminer la masse volumique apparente ( $\rho$ ) du matériau précurseur (bentonite brute), nous introduisons une masse ( $m$ ) de l'adsorbant dans une fiole de volume ( $V$ ) égale à 10 ml, elle est définie comme le rapport de la masse sèche de l'échantillon ( $m$ ) par le volume ( $V$ ) de sa matière.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \ll 14 \gg$$

$\rho$  : masse volumique apparente ( $g/cm^3$ )

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

$V$  : volume de la fiole vide (ml)

## Matériel et méthodes

### Humidité résiduelle :

Elle est déterminée en procédant à un séchage de l'adsorbant dans l'étuve à une température de 105°C et de mesurer le poids de celle-ci avant et après le séchage.

C'est un rapport exprimé en pourcentage et calculé par la relation suivante :

$$H\% = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100 \quad \ll 15 \gg$$

**H** : humidité en pourcentage (%)

**m<sub>0</sub>** : masse de la bentonite brute avant séchage (g)

**m<sub>1</sub>** : masse de la bentonite brute après séchage (g)

### pH de contact

La mesure du pH de contact nous permis d'évaluer l'acidité ou la basicité réelle de l'adsorbant utilisé.

On verse 0,5g de l'adsorbant dans 3 erlenmeyers contenant chacun 50mL de l'eau distillée, puis les solutions sont maintenues sous agitation à température ambiante pendant 3 jours pour assurer que l'équilibre est atteint et à la fin de l'expérience on mesure le ph final.

### pH au point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

Ce paramètre nous a permis de déterminer la valeur du pH pour laquelle la charge de la surface est nulle.

On prépare 6 erlenmeyers contenant chacun 20mL de NaCl (0,1N) et on ajuste le pH entre 4 et 12, en utilisant les solutions de HNO<sub>3</sub> (0,1N) et NaOH (0,1N). On termine par introduire dans chaque erlenmeyer 0,1g d'adsorbant.

On met les mélanges sous agitation et à température ambiante pendant 3 jours à fin d'assurer l'atteint de l'équilibre, après on mesure le pH final des solutions.

Le point d'intersection entre la droite passant par l'origine représente la valeur de pH isoélectrique

### ***Spectrophotométrie :***

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I<sub>0</sub> traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

La loi de Beer Lambert :  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  « 16 »

Avec :

## Matériel et méthodes

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (A) ;

$I_0$  : intensité du faisceau incident (A) ;

$\epsilon$  : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (l.cm-1.g-1) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).

### La courbe d'étalonnage

Pour déterminer la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, on a mesuré l'absorbance d'une série de solutions de concentrations connues comprises entre 0 et 8 mg/L et préparées à partir d'une solution mère de concentration 1g/L.

Les résultats sont présentés dans le tableau (8) et la figure (7) ci-dessous :

Tableau (8) : Absorbances des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations

[BM]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1	3	4	6	8
mg/L										
Abs	0,037	0,068	0,092	0,112	0,142	0,225	0,566	0,773	1,11	1,619

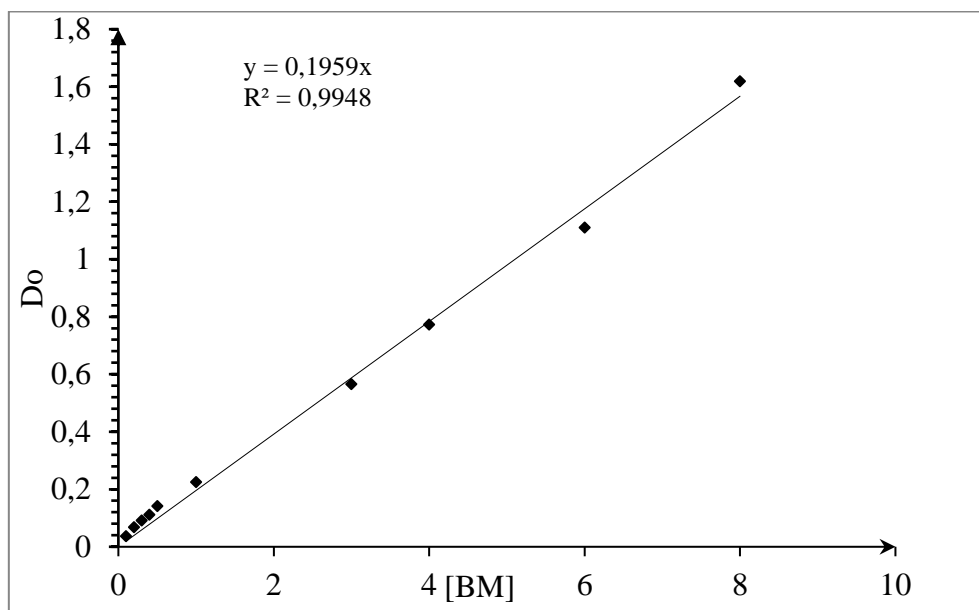


Figure (7) : La courbe d'étalonnage

### *Etude de l'adsorption*

L'adsorption des colorants organiques et en particulier le bleu de méthylène (BM) par des argiles a été étudiée par plusieurs auteurs (DJEJBAR, 2013/2014) (Madani , 2014) (Sadki, Ziat , & Saidi, 2013) (Chaheb , 2016) (TALIDI & BOUACHRINE , 2016) (BALITI, ASNAOUI , & ABOURNADASSE , 2014) . Ils ont montré que les argiles présentent une affinité d'adsorption vis-à-vis des formes heteroaromatiques cationiques (Sadki, Ziat , & Saidi, 2013)

### *Influence des paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption :*

L'étude de l'influence de quelques paramètres physicochimiques tels que : le pH, la concentration de l'adsorbant, concentration de l'adsorbé et la température sur la capacité d'adsorption a été réalisée en système batch avec une solution synthétique de bleu de méthylène

#### *1-Influence du pH*

Pour étudier l'influence du pH ; on met 50mL de la solution du bleu de méthylène de concentration 30mg/L, on ajuste le pH de la solution à la valeur désirée (2 à 10) par ajout de l'acide nitrique (réduction du pH) ou l'hydroxyde de sodium (augmentation du pH). On ajoute 0,05 d'adsorbant (bentonite encapsulée), on mesure le pH initial et on met les échantillons sous agitation pendant 24h à température ambiante.

A la fin de l'expérience, on mesure le pH final des solutions, ces dernières sont ensuite centrifugées, pour être à la fin dosées par spectroscopie UV/visible à la longueur d'onde 664nm. Le suivi de l'évolution de la capacité d'adsorption se fait par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau adsorbant noté  $q_e$  exprimée en mg/g d'adsorbant, ou encore par la détermination du taux d'élimination du colorant noté R et exprimé en % définis par les formules suivantes :

-La quantité du soluté adsorbée par l'unité de masse de l'adsorbant au temps t est calculée par l'équation (17)

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad \ll 17 \gg$$

-La quantité du soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre est donnée par l'équation (18)

$$dq_t/dt = k_2(q - q_t)^2 \quad \ll 18 \gg$$

-Le taux d'élimination de chaque soluté est déterminé par l'équation (19)

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad \ll 19 \gg$$

## Matériel et méthodes

### *2-Influence du temps de contact*

L'influence du temps d'agitation à l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite encapsulée est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du BM pour différentes concentrations de BM (30,60 et 100 mg.L<sup>-1</sup>) et pour une masse constante de l'adsorbant 1g.L<sup>-1</sup> à température 25 C° et sous agitation magnétique modérée.

### *3-Influence de la concentration initiale en colorant*

Pour la déterminer l'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène, des dilutions ont été préparées (20 à 650 mg.L<sup>-1</sup>) à partir de la solution mère 1000mg.L<sup>-1</sup> à une température constante de 25C° et à pH de la solution (5-6)

Les conditions opératoires sont fixées comme suit :

- ✓ Volume de la solution 50ml
- ✓ Concentration de la bentonite 1g.L<sup>-1</sup>
- ✓ Température ambiante à 25 C°
- ✓ Agitation modérée
- ✓ Temps de contacte 24heures

A la fin de l'expérience on procède à la lecture du pH final et la détermination de la concentration résiduelle du BM par spectrophotométrie UV/visible.

La capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène est calculée en utilisant la formule suivante :

$$qt = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad \ll 20 \gg$$

### *4-Influence de la concentration initiale de l'adsorbant*

On prépare 5 erlenmeyers contenant une solution du BM à une concentration 30mg/l et on introduit dans chaque erlenmeyer 1, 2, 3, 4 ou 5 g.L<sup>-1</sup> de la bentonite encapsulée

Les conditions opératoires sont fixées comme suit :

- ✓ Volume de la solution 50ml
- ✓ Température ambiante de 25 C°
- ✓ Agitation modérée
- ✓ Temps d'agitation 24heures
- ✓ Concentration du colorant [BM]=30mg/L.

A la fin de l'expérience on procède à :

- Une lecture du pH final

- Une dilution des échantillons pour la détermination de la concentration résiduelle du BM par spectrophotométrie UV/visible.

### *5-Influence de la température*

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain thermostat permettant le maintien de la température à la valeur désirée entre 25 et 65 C°.

Les expériences sont réalisées en ajoutant 20mg de la bentonite encapsulée à 20 ml de la solution de bleu de méthylène de concentration 30mg.L<sup>-1</sup> et sous agitation modérée.

On procède à l'analyse des échantillons par spectrophotomètre UV/visible

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

### Chapitre 5 : Résultats et discussions

Dans ce chapitre on procède à la présentation des résultats obtenus sous forme de tableaux ou des courbes suivis d'interprétations

#### *Caractérisation physico-chimique de la bentonite encapsulée :*

##### La masse volumique

Les résultats de la mesure de la masse volumique de la bentonite brute sont présentés dans le tableau (9)

Tableau (9) : la masse volumique apparente de la bentonite brute

Unité	1 <sup>er</sup> essai	2 <sup>eme</sup> essai
g/cm <sup>3</sup>	1,2123	1,2599

##### L'humidité résiduelle

Les résultats de la mesure de de l'humidité résiduelle de la bentonite sont présentés dans le tableau (10)

Tableau (10) : l'humidité résiduelle de la bentonite

<b>m<sub>0</sub></b>	3 g
<b>m<sub>1</sub></b>	2,833
<b>%</b>	16,7

##### pH eau (pH de contact) :

Les résultats des mesures du pH de contact sont présentés dans le tableau (11) suivant :

Tableau (11) : pH eau (pH de contact) de la bentonite encapsulée

N° d'échantillon	pH <sub>contact</sub>
1	7,9
2	8,26

D'après ce tableau, on remarque que la bentonite encapsulé à un pH légèrement alcalin.

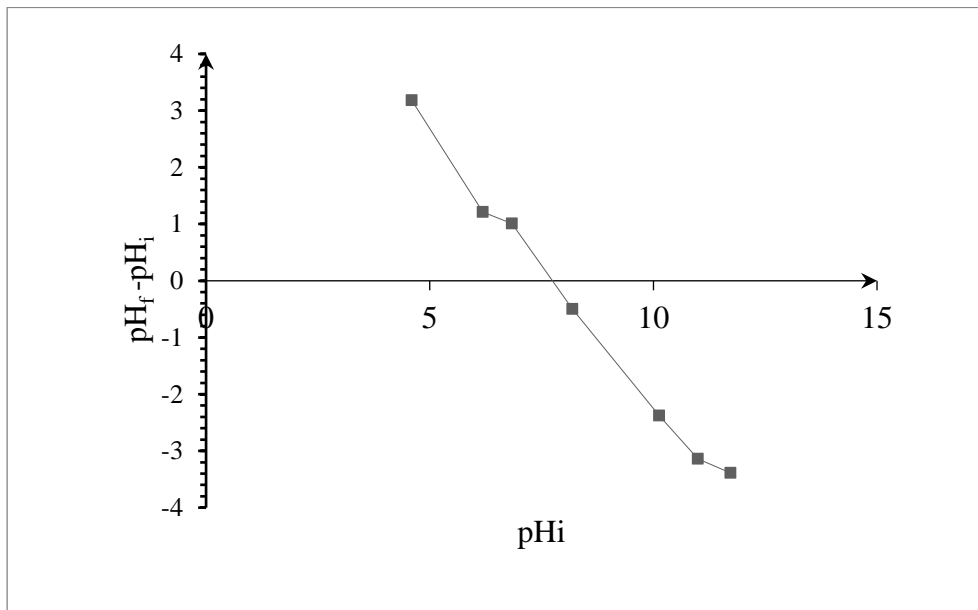
Cette alcalinité peut être due aux sels solubles basiques notamment des carbonates, des bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans la composition des bentonites.

## Résultats et discussions

### pH isoélectrique

La figure (8) représente l'évolution de la différence entre le pH initial et le pH final ( $pH_i - pH_f$ ) en fonction du pH initial ajusté.

Le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses représente la valeur du pH isoélectrique.



Figure(8) : pH isoélectrique de la bentonite encapsulée

D'après le graphe on remarque que le pH isoélectrique de la BAC se situe autour de 8,19, on conclue que pour les valeurs du pH supérieures à 8,19, la surface de la BAC est chargée négativement et pour les valeurs du pH inférieures à 8,19, la surface de l'adsorbant est chargée positivement.

### ***Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite encapsulée***

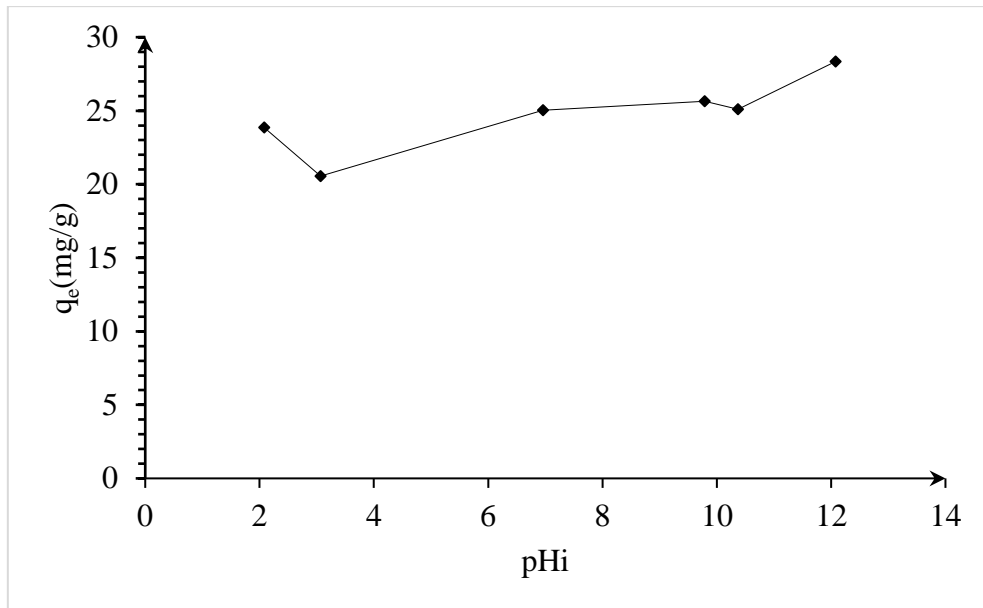
#### Influence des paramètres physicochimiques

##### *Influence du pH :*

L'effet du pH sur la capacité et le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH allant de 2 à 12 avec une concentration initiale de bleu de méthylène de 30mg /L, une dose de l'adsorbant de 1g/L et à température ambiante

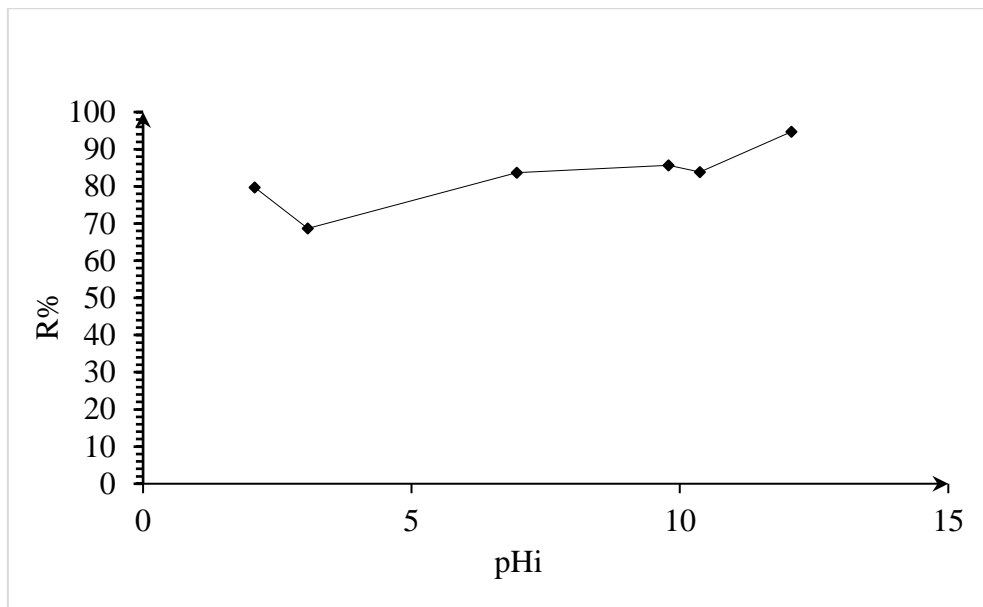
Les résultats sont représentés dans les figures 9 et 10 :

## Résultats et discussions



Figure(9) : Influence du pH sur la capacité d'adsorption de la BAC

[BAC]=1g/L, V= 50ml, T= 25°C



Figure(10) : Influence du pH sur le taux d'élimination de la BAC

[BAC]=1g/L, V= 50ml, T= 25°C

D'après ce graphe on remarque que la capacité d'adsorption et le taux d'élimination augmentent légèrement avec l'augmentation du pH initial.

Pour le domaine du pH très acide, on remarque une légère diminution de la capacité d'adsorption de 23 à 20 mg/g et le taux d'élimination de 79% à 68%.

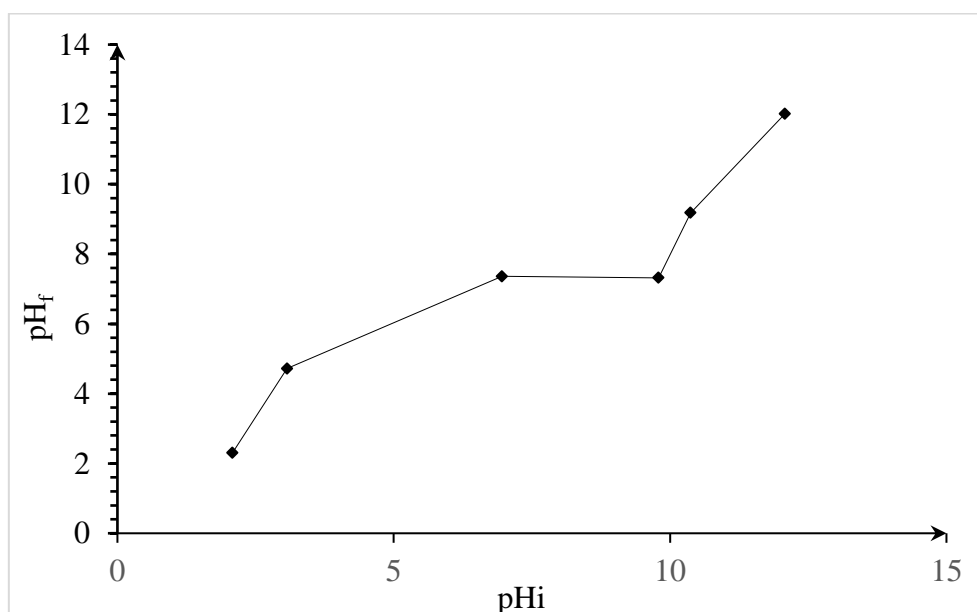
En augmentant le pH, on constate une stabilité de la capacité d'adsorption jusqu'à pH=5 suivi d'une augmentation légère de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination.

## Résultats et discussions

Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions  $H^+$  ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre aux valeurs de pH élevées, la concentration en  $H^+$  est faible ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

On remarque que nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Mustapha DJEBBAR (DJEBBAR, 2013/2014)

Les résultats de l'évolution du pH final en fonction du pH initial sont représentés dans la figure (11) et le tableau (12) :



Figure(11) : Variation du pH final en fonction de pH initiale

[BAC]=1g/L, V= 50ml, T= 25°C

Tableau(12) : Variation du pH final en fonction du pH initial

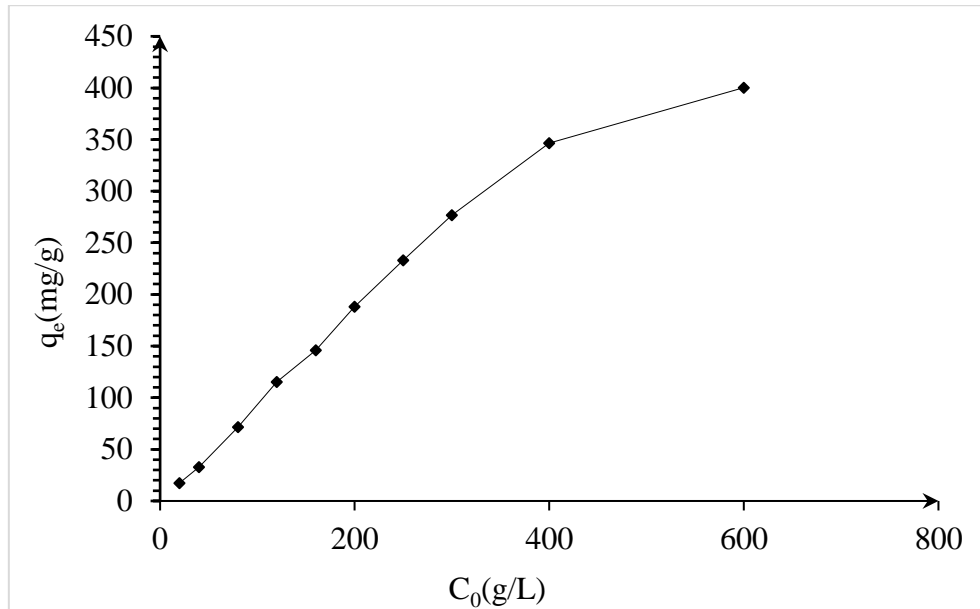
pHi	2,08	3,07	6,96	9,79	10,37	12,08
pHf	2,3	4,72	7,36	7,32	9,18	12,02

D'après le tableau, on remarque qu'à chaque fois qu'on augmente le pH initial, le pH final augmente donc la valeur du pH final est proportionnelle à la valeur du pH initial.

## Résultats et discussions

### Influence de la concentration initiale de l'adsorbat (bleu de méthylène) :

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du BM, des valeurs différentes ont été considérées à pH de la solution et à température constante. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure(12)



Figure(12) : Evolution de la capacité d'adsorption de BAC en fonction de la concentration initiale de BM.

[BAC]=1g/L, V= 50ml, T= 25°C

D'après le graphe on remarque que la capacité d'adsorption du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, Cette augmentation est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide.

Il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées, donc le taux de saturation n'est pas encore atteint et que la BAC pourrait adsorber des quantités de BM plus importantes, il aurait fallu augmenter les concentrations pour déterminer le seuil de saturation.

Ceci peut être expliqué par le fait que pour les faibles concentrations les molécules de l'adsorbat(BM) sont très loin de la surface de solide par contre dans les concentrations importantes les molécules de l'adsorbat sont proches de la surface du solide donc sont plus accessibles aux sites de l'adsorbant(BAC)

On remarque que nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Gana Safia et Mendil Yamina dans leurs étude intitulée (Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte) (Gana & Mendil , 2017)

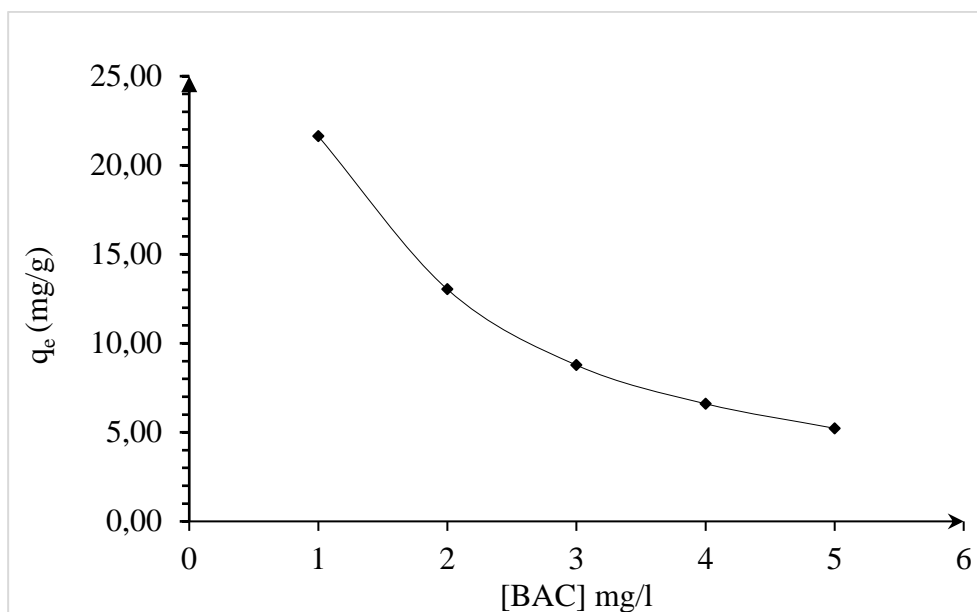
## Résultats et discussions

### Effet de la concentration initiale de l'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption.

L'influence de la concentration de la bentonite encapsulée sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination a été étudiée à pH de la solution et à température ambiante (25°C) avec agitation pendant 24heurs.

Les résultats sont représentés dans les deux graphes ci-dessous (figure 13 et figure14) :



Figure(13) : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration de la bentonite encapsulée  
[BM]=30mg/g, V=50Ml

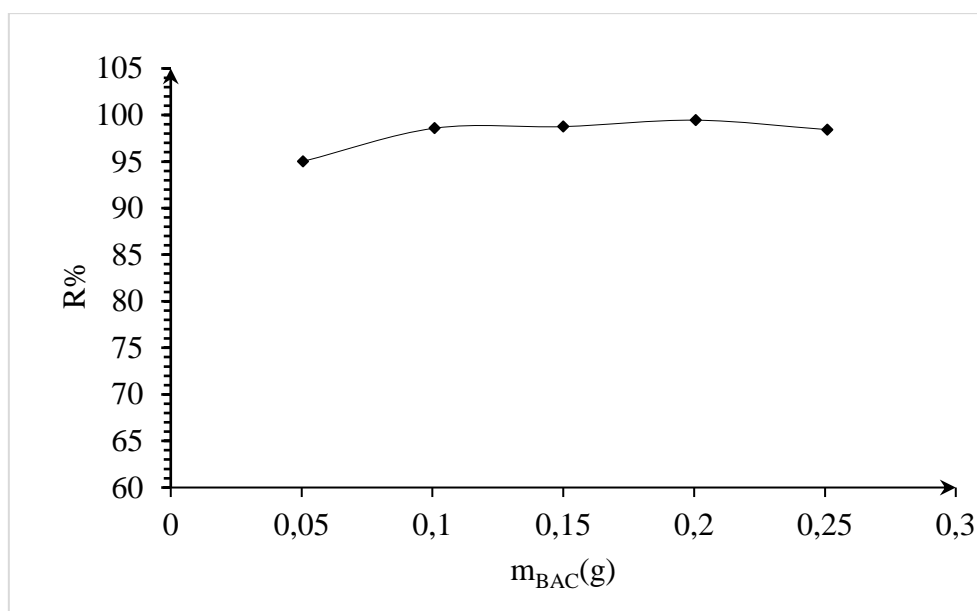


Figure (14) : Le taux d'élimination du BM en fonction de la concentration de la bentonite encapsulée

$$[BM]=30\text{mg/g}, V=50\text{mL}$$

D'après les résultats obtenues, on remarque une diminution de la capacité d'adsorption de la bentonite encapsulée de 21,62mg/g à 5,22mg/g en fonction de l'évolution de la dose initiale de l'adsorbant(BAC) de 1 à 5g/L respectivement, par contre le pourcentage d'élimination augmente légèrement de 95% à 98,42%.

On peut expliquer ça par le fait que la quantité d'adsorbant(BAC) ajoutée à la solution du colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher à ces sites à cause de l'encombrement (une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption) et par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant.

Nos résultats sont proches à ceux obtenus par J. BALITI ; A. ASNAOUI ; S. ABOURNADASSE dans leur étude intitulée :

(L'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux) (BALITI, ASNAOUI, & ABOURNADASSE, 2014)

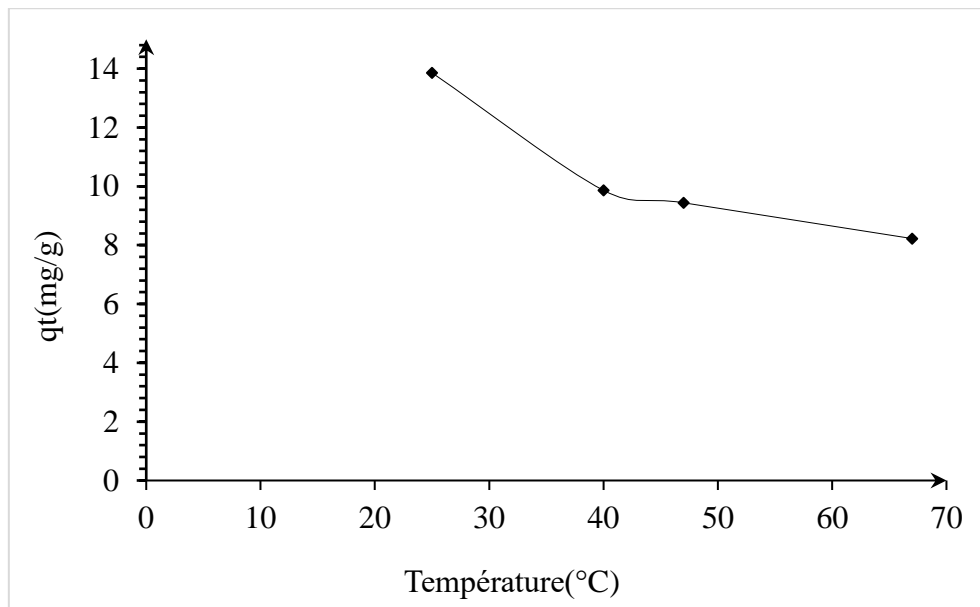
F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane (Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus) (Sakr, Sennaoui, Elouardi, Tamimi, & Assabbane, 2014)

## Résultats et discussions

### Effet de la température

Il est important de comprendre l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite encapsulée.

Les résultats de cette étude sont représentés dans les graphes (figure 15) et (figure16) :



Figure(15) : Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène à  $pH_{\text{solution}}=6$ ,  $V=20$  ml, temps de contact= 3heurs

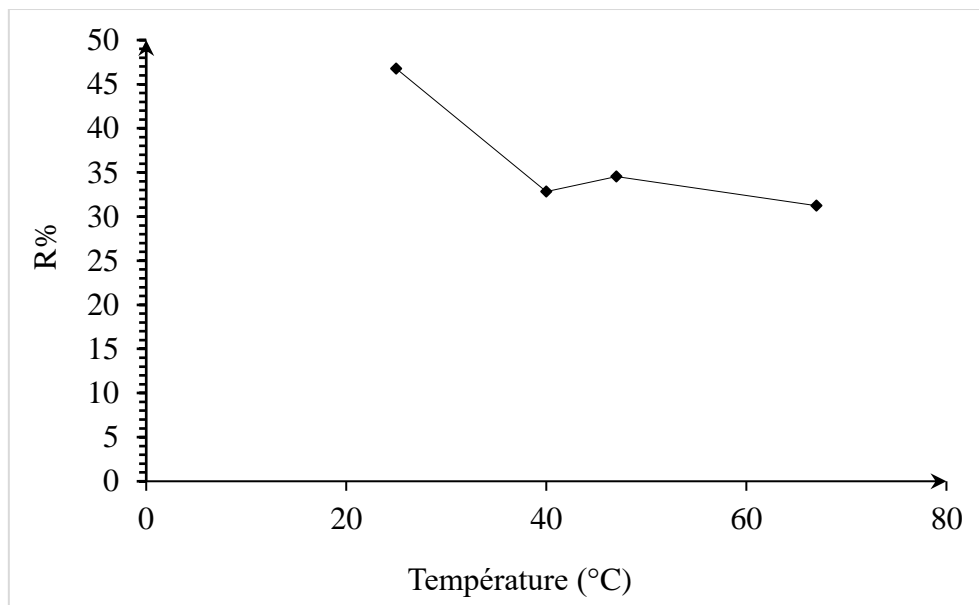


Figure (16) : Influence de la température sur le taux d'élimination du bleu de méthylène à  $pH_{\text{solution}}=6$ ,  $V=20$  ml, temps de contact= 3heurs

## Résultats et discussions

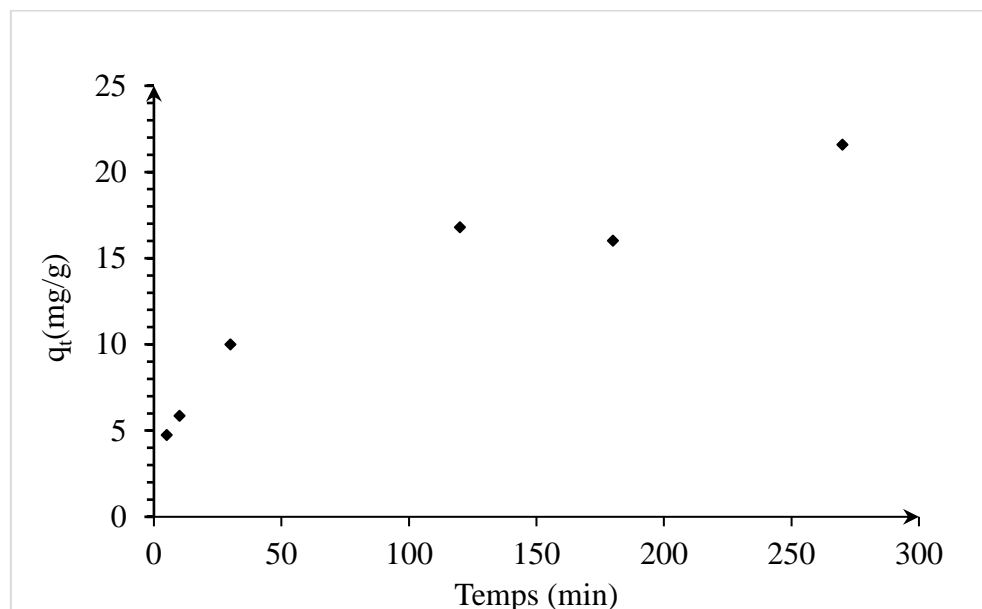
D'après ces figures, on remarque que le chauffage des échantillons durant 3 heures, diminue légèrement la capacité de fixation du BM sur la BAC de 13,85mg/g jusqu'à 9,86mg/g et le taux d'élimination de 46% à 32% dans le domaine des températures [25°C- 40°C] ; au-delà 40°C, la capacité d'adsorption ainsi que le taux d'élimination ne changent pas.

On conclue que la température n'a aucun effet sur l'adsorption à partir de 40°C.

### Effet du temps de contact (la cinétique) :

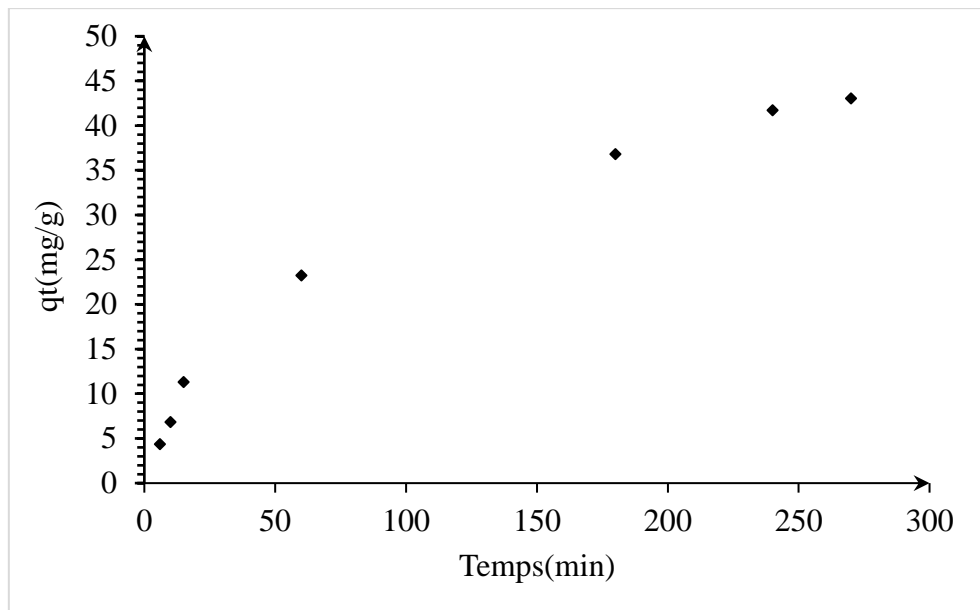
Cette étude a été menée en système batch (cinétique par point) selon le protocole expérimental décrit précédemment avec des concentrations en bleu de méthylène égales à 30, 60 et 100 mg/L à pH de la solution.

Tous les résultats sont présentés sur les figures 17, 18,19, 20 et 21 :



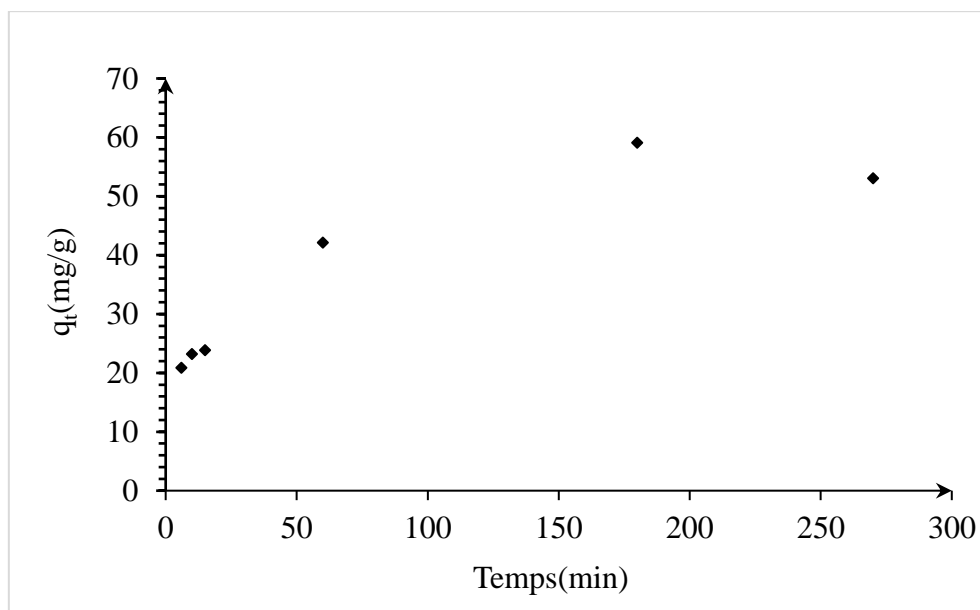
Figure(17) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

[BM]= 30mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C



Figure(18) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

[BM]= 60mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C°



Figure(19) : Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

[BM]= 100mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C°

## Résultats et discussions

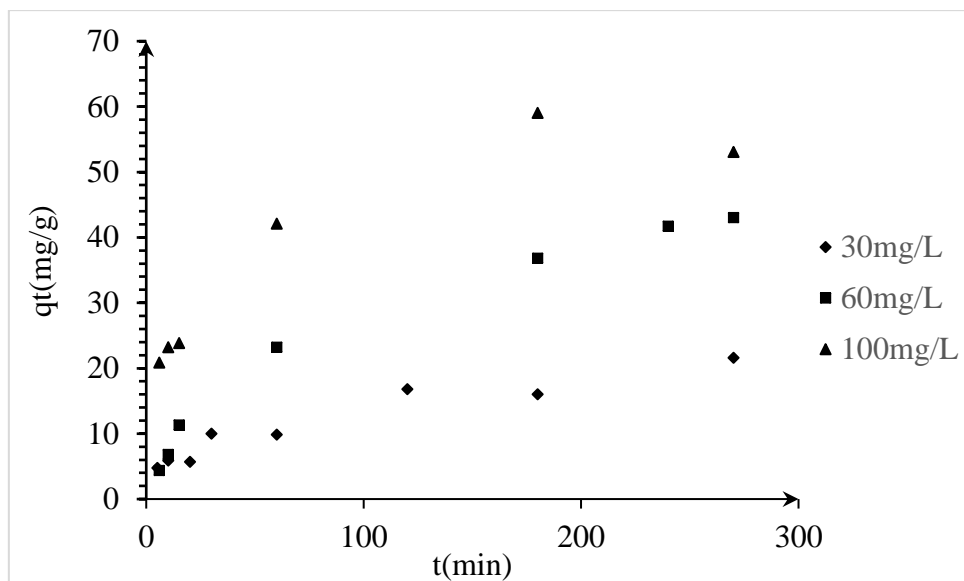
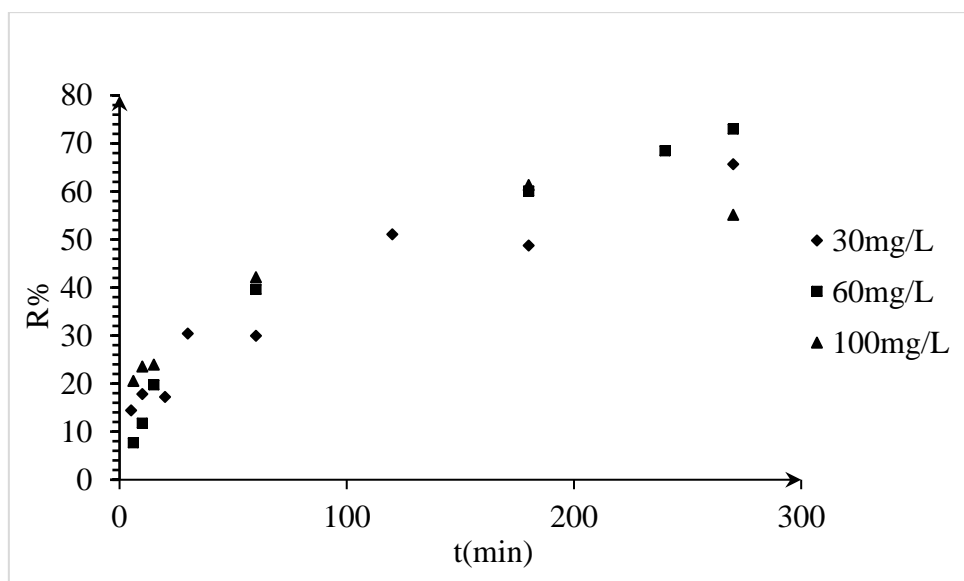


Figure (20): Variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps.

[BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C°



Figure(21) : Variation du taux d'élimination en fonction du temps.

[BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C°

D'après les figures précédentes ainsi que les figures récapitulatives :

On remarque en premier temps entre [0 et 100 min] que la cinétique est rapide car les sites d'adsorptions sont libres.

## Résultats et discussions

A partir de 100 min, il y a un ralentissement de la vitesse d'adsorption et tendance vers l'équilibre. D'autre part, le rendement d'élimination du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation de la concentration en colorant et ce quel que soit le temps avec un taux d'élimination de 55%, 65% et 73% pour des concentrations en BM : 30mg/L, 60mg/L et 100mg/L respectivement.

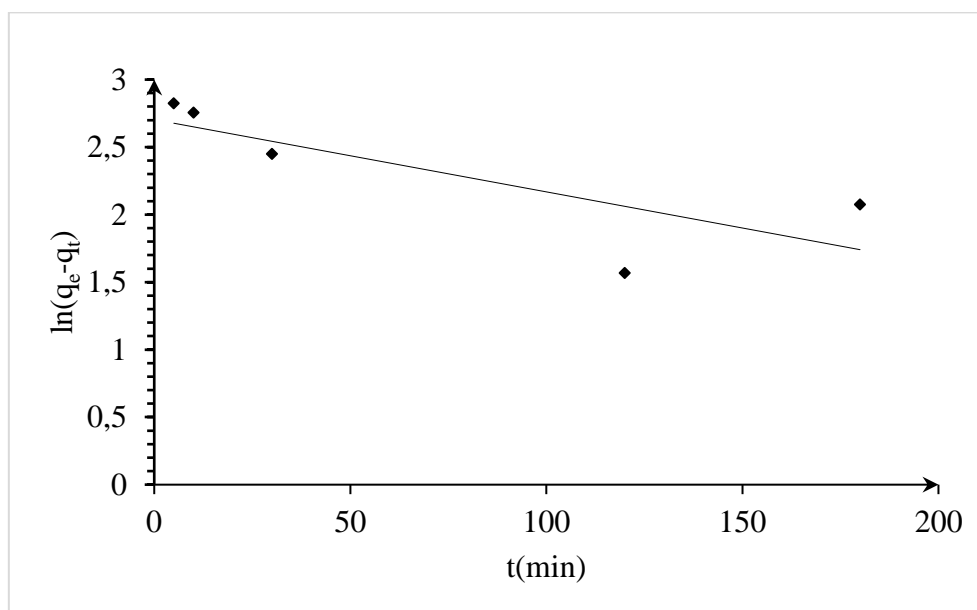
Donc peut être le temps d'équilibre sera à partir de 270 min ; c'est une cinétique lente.

### Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans notre travail, nous avons examiné et appliqué les modèles cités ci-après sur nos résultats expérimentaux, à savoir :

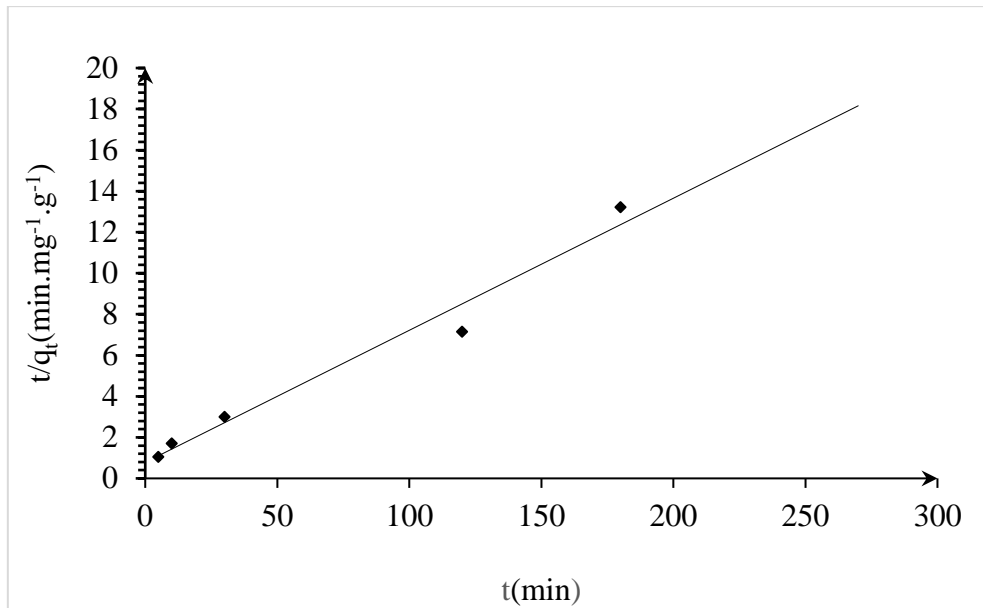
- Le modèle de pseudo-premier ordre
- Le modèle de pseudo-second ordre.
- Le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Les figures suivantes (figure 22), (figure 23), (figure 24), (figure 25), (figure 26), (figure 27), (figure 28) et (figure 29) résument les résultats de cette étude :

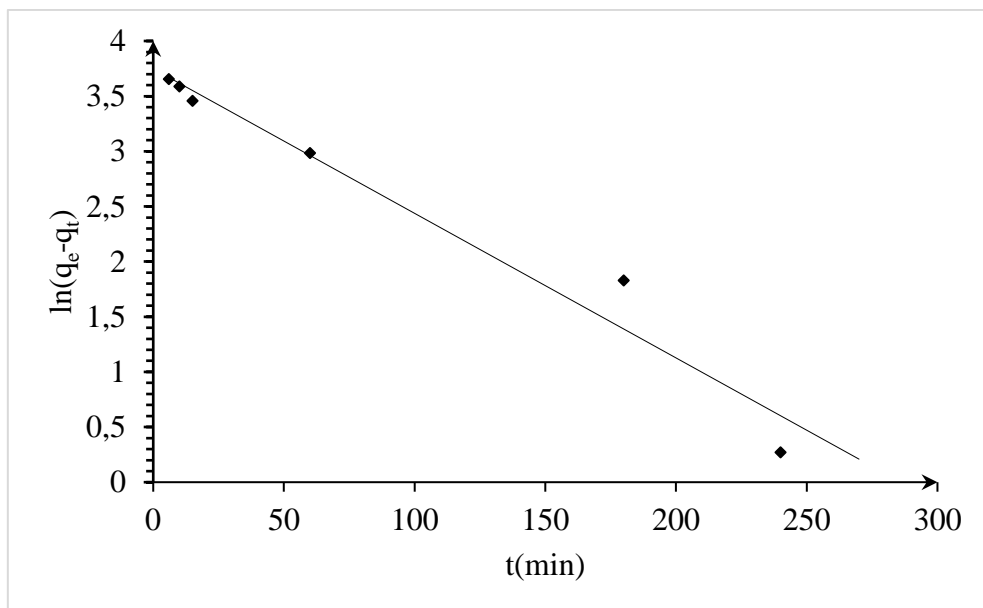


Figure(22) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre

[BM]=30mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C°

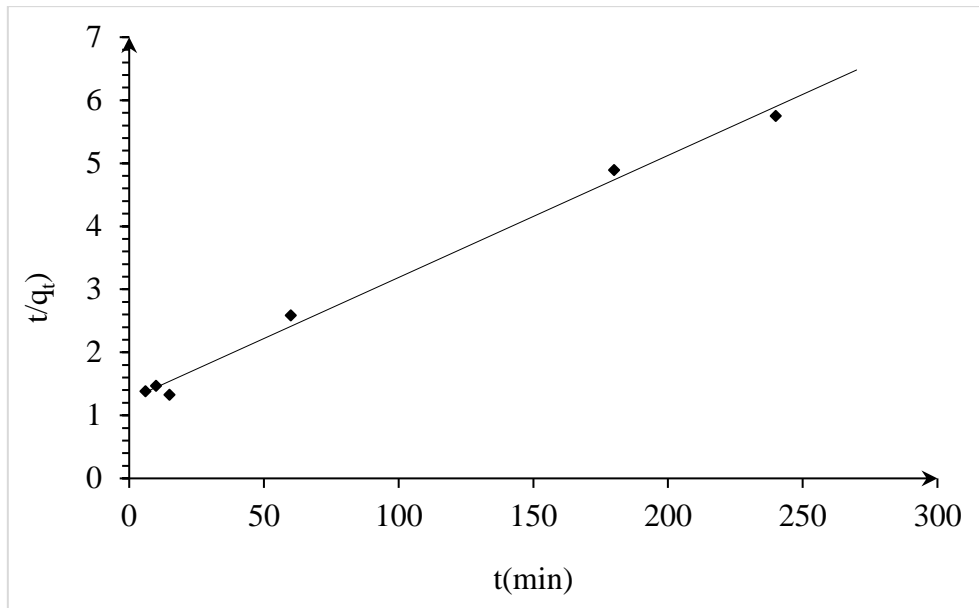


Figure(23) : Modèle cinétique de pseudo-second ordre  
[BM]=30mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C

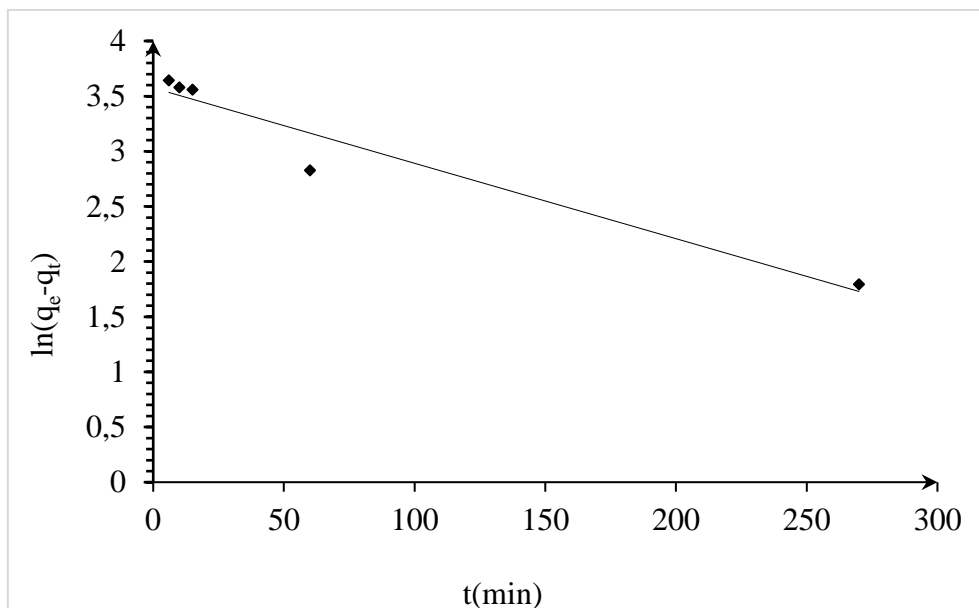


Figure(24) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre  
[BM]=60mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C

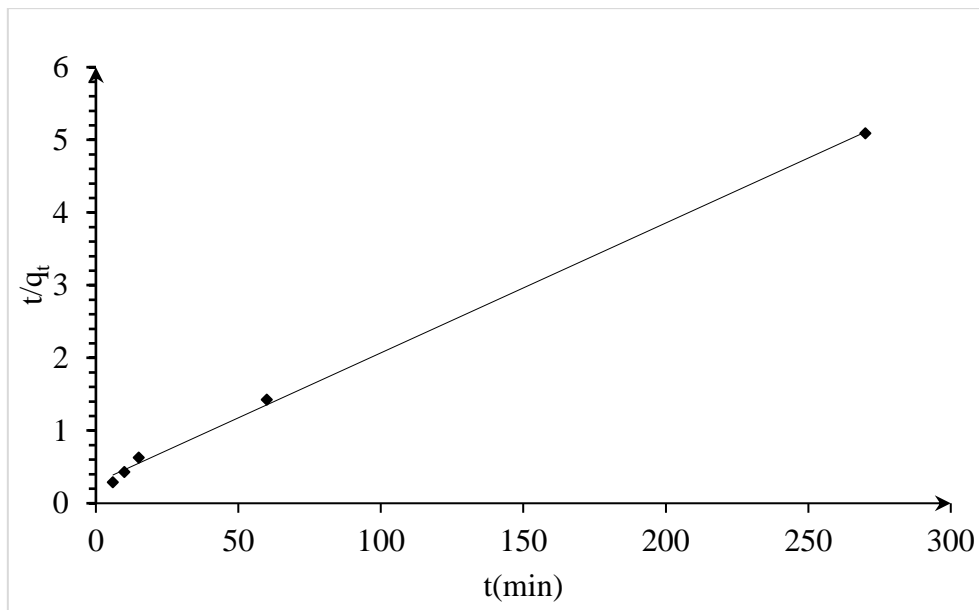
## Résultats et discussions



Figure(25) : Modèle cinétique de pseudo-second ordre  
[BM]=60mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C



Figure(26) : Modèle cinétique de pseudo premier ordre  
[BM]=100mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C



Figure(27) : Modèle cinétique de pseudo-second ordre  
 [BM]=100mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C

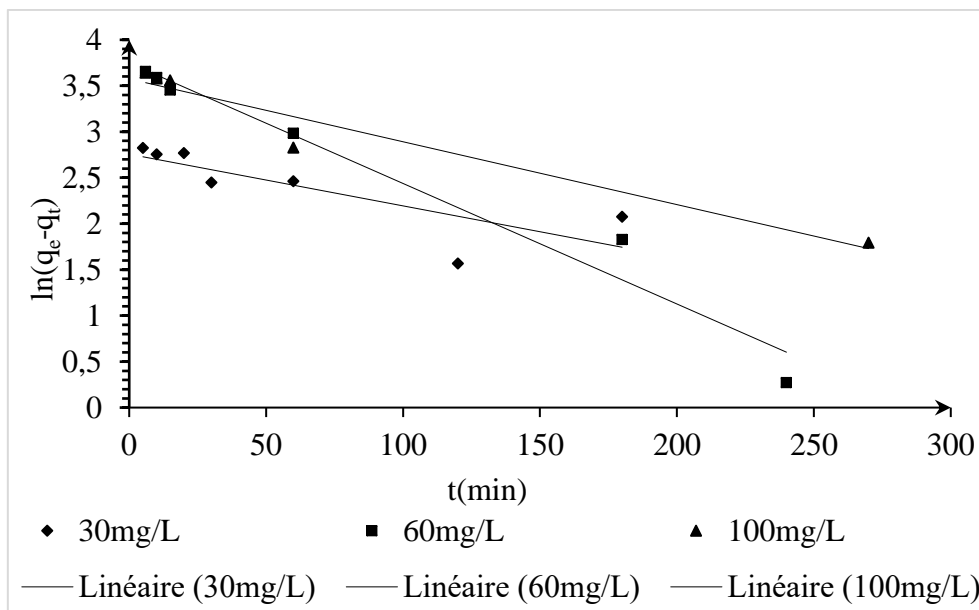


Figure (28) : Application du modèle linéaire pseudo-premier ordre sur les cinétiques à différentes concentrations  
 [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C

## Résultats et discussions

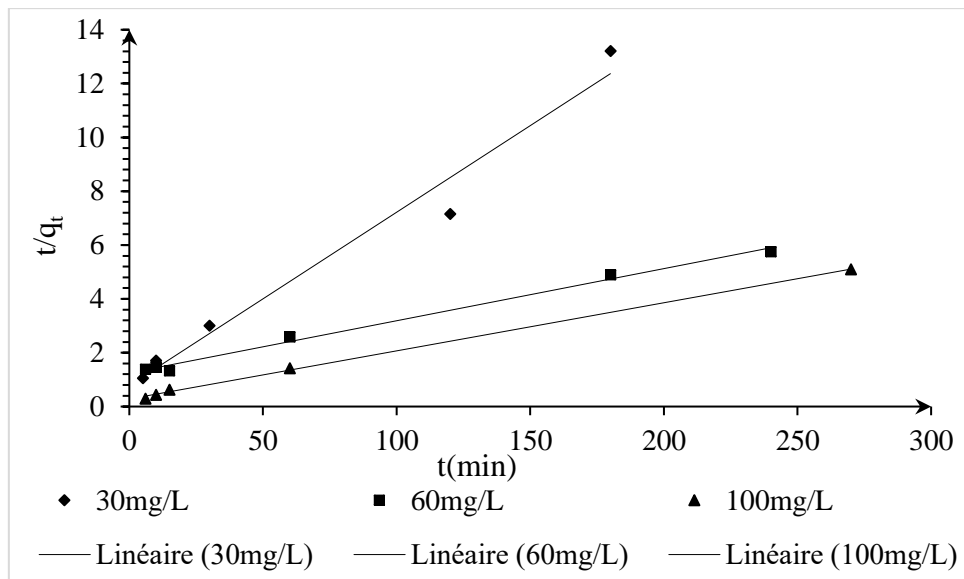


Figure (29) : Application du modèle linéaire pseudo-second ordre sur les cinétiques à différentes concentrations

[BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25C°

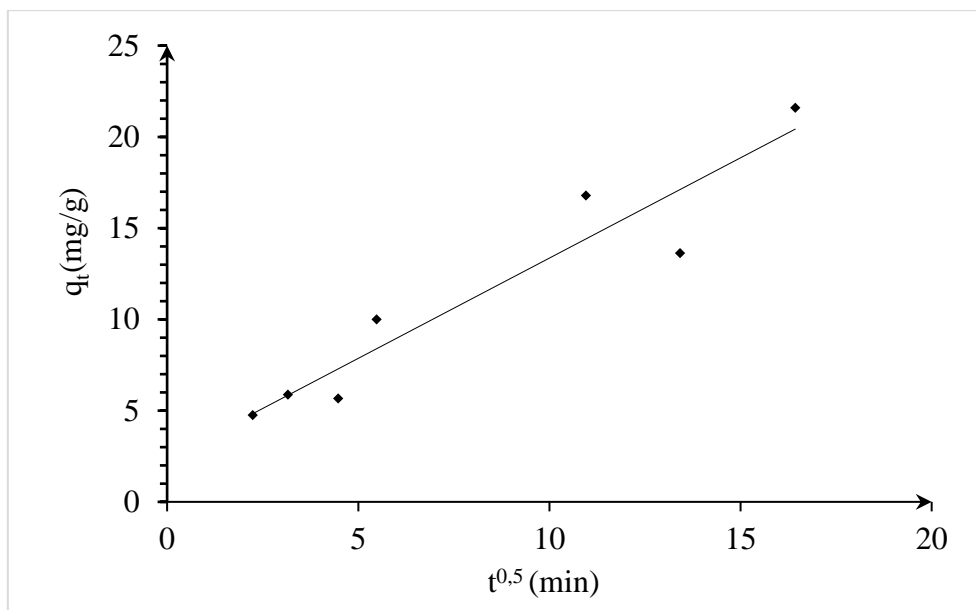
Tableau(13) : Les paramètres cinétiques pour le modèle pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre

Modèle	<u>Pseudo-premier ordre</u>			<u>Pseudo-second ordre</u>		
	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (l/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub>	q <sub>e</sub> (mg/g)
<b>Paramètres</b>						
<b>concentrations</b>						
<b>30mg/L</b>	0,6344	0,0054	14,93	0,947	2,86.10 <sup>-3</sup>	16,129
<b>60mg/L</b>	0,9649	0,0131	42,44	0,993	3,00.10 <sup>-4</sup>	51,546
<b>100mg/L</b>	0,9437	0,0068	35,68	0,998	1,13.10 <sup>-3</sup>	55,865

D'après les résultats indiqués sur le tableau (13), il apparaît clairement que le modèle de pseudo second ordre est plus approprié pour décrire nos données expérimentales et ce sur la base des valeurs des coefficients de détermination qui dépassent 94% pour toutes les cinétiques.

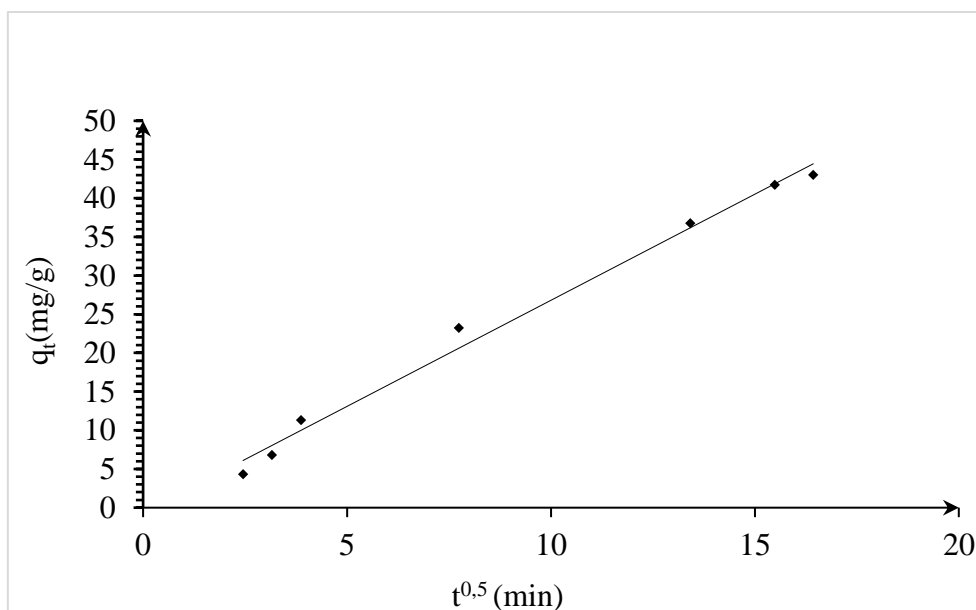
### Modèle de Weber et Morris (modèle de diffusion intra-particulaire) :

Les figures 30, 31 et 32 représentent le modèle de diffusion intraparticulaire de Morris et Weber pour les trois concentrations étudiées ainsi que la figure récapitulatifs (figure 33) :



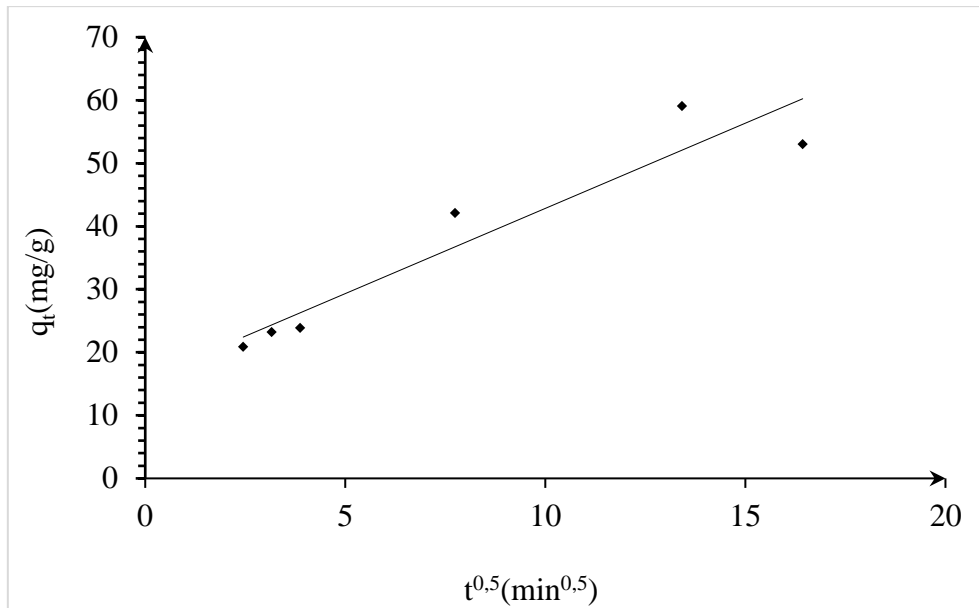
Figure(30) : Diffusion intra particulaire

[BM]=30mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C



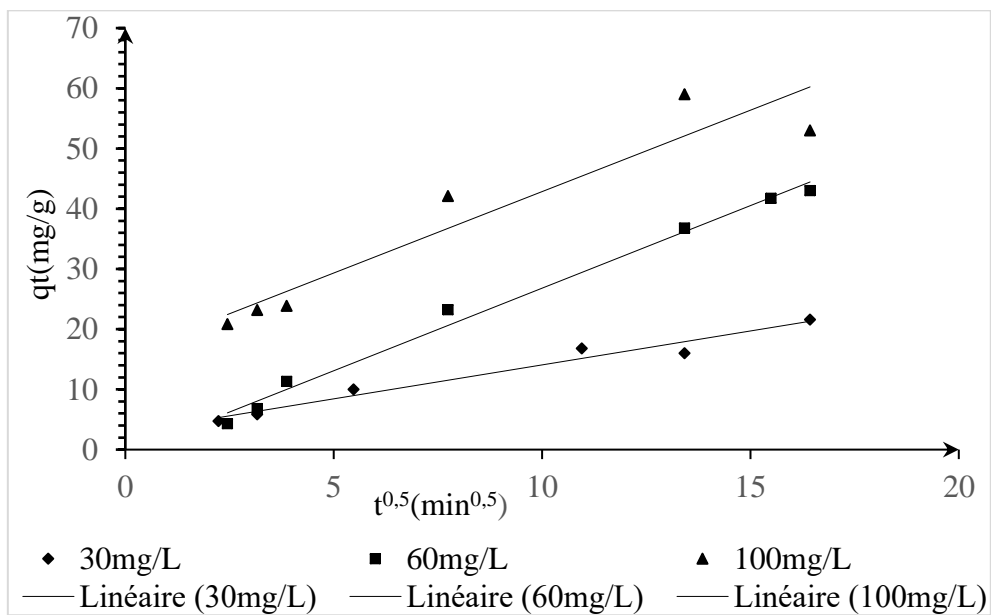
Figure(31) : Diffusion intra particulaire

[BM]= 60mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C



Figure(32) : Diffusion intraparticulaire

[BM]= 100mg/L, [BAC]=1g/L, pH=6, V=20 ml, T=25°C



Figure(33) : Application du modèle de diffusion intra-particulaire sur les cinétiques à différentes concentrations du BM

[BAC]=1g/L, V= 20ml, T= 25°C

Les graphes obtenus sont des droites, ceci signifie que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'adsorption.

## Résultats et discussions

Les différents paramètres de la diffusion intraparticulaire sont donnés dans le tableau (14) suivant :

Tableau (14) : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire

<u>Concentrations</u>	<u>Paramètres</u>	$R^2$	$K_d$	$C$
30 mg/L		0,8981	1,1001	2,2289
60mg/L		0,9908	2,742	0,6211
100mg/L		0,9004	2,704	15,802

### Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire nos isothermes d'adsorption de BM nous avons utilisé trois modèles classiques qui sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de détermination  $R^2$ .

La figure suivante représente l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite encapsulée à température de 25°C.

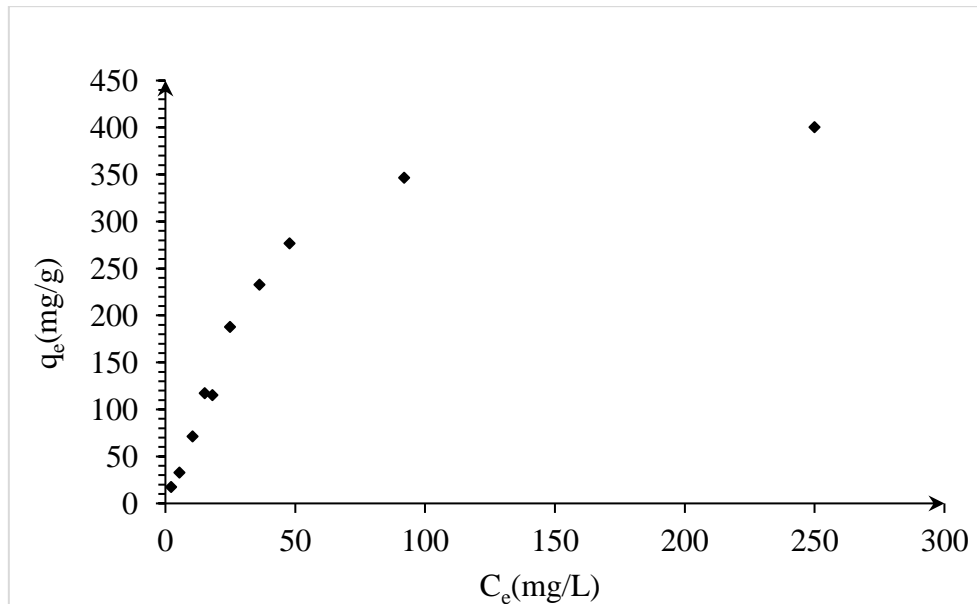


Figure (34) : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite encapsulée  
[BAC]=1g/L, pH=6, V=50 ml, T=25°C

Les figures 35, 36 et 37 illustrent les représentations graphiques de la forme linéaire des isothermes d'adsorption

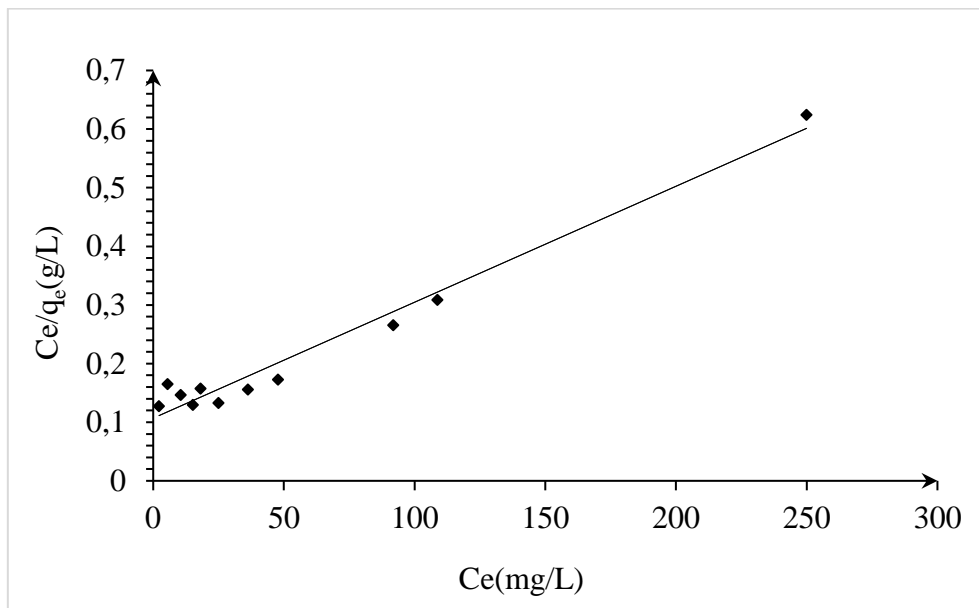


Figure (35) : Modèle de Langmuir pour l'adsorption de BM par la bentonite encapsulée  
[BAC]=1g/L, pH=6, V=50 ml, T=25°C

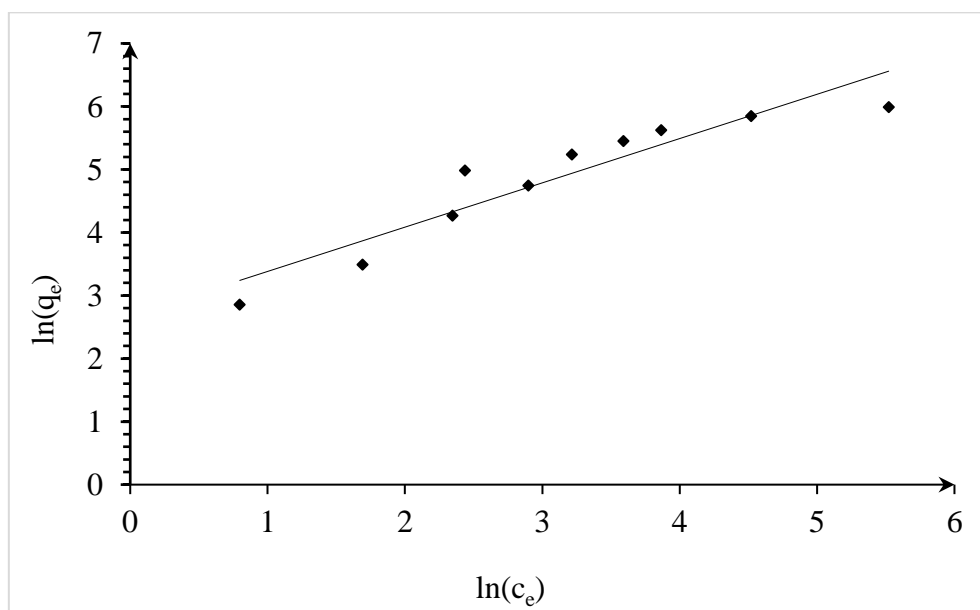
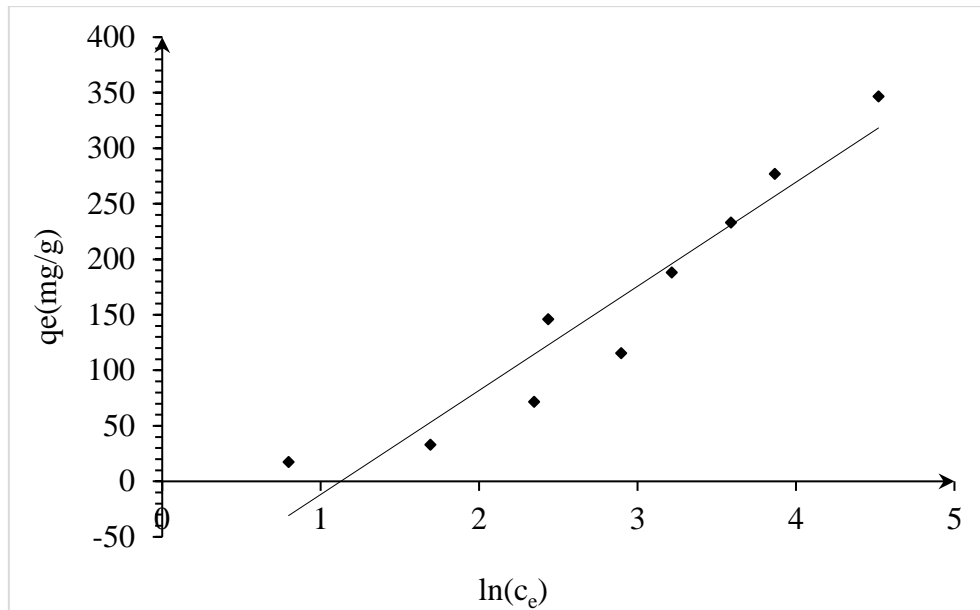


Figure (36) : Modèle de Freundlich pour l'adsorption de BM par la bentonite encapsulée  
[BAC]=1g/L, pH=6, V=50 ml, T=25°C

## Résultats et discussions



Figure(37) : Modèle de Temkin pour l'adsorption de BM par la bentonite encapsulée  
[BAC]=1g/L, V= 50ml, T= 25°C

Les paramètres de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont mentionnés dans le tableau (15)

Tableau(15) : les paramètres d'isotherme de Langmuir, de Freundlich et de Temkin

<u>Modèle de Langmuir</u>			<u>Modèle de Freundlich</u>			<u>Modèle de Temkin</u>		
$R^2$	$b$ (l/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$n$	$K_f$	$R^2$	$b_t$ (j/mol)	$a_t$ (L/mg)
0,962	0,019	500,00	0,878	1,422	14,583	0,911	26,423	0,324

D'après les résultats présentés ci-dessus, on remarque que le modèle de Langmuir semble être le mieux adapté à la modélisation du phénomène d'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite encapsulée, de fait de son facteur de corrélation qui dépasse 96%, et la quantité maximale d'adsorption de la bentonite encapsulée en bleu de méthylène  $q_m = 500 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Une caractéristique essentielle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelé facteur de séparation et défini par l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad \ll 20 \gg$$

Avec

$C_0$  : concentration du soluté à  $t=0$

## Résultats et discussions

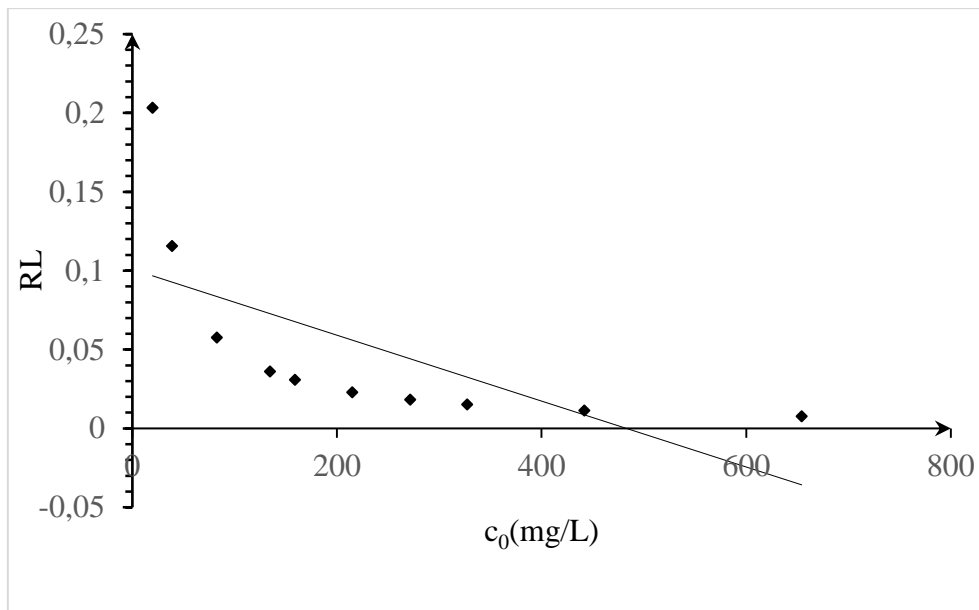


Figure (38) : Variation du facteur de séparation  $RL$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$

[BAC]=1g/L,  $V= 50\text{ml}$ ,  $T= 25^\circ\text{C}$

Nous remarquons que les valeurs du facteur de séparation  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ceci indique une adsorption favorable.

# **Conclusion générale**

### Conclusion général :

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite obtenue localement, Cet adsorbant a été utilisé à l'état encapsulé.

Les expériences réalisées en mode batch ont montré que :

- La capacité d'adsorption du bleu de méthylène n'est pas influencée par le pH.
- Pour des températures allant de 40°C à 67°C, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène ne semble pas être effectuée
- La cinétique d'élimination du bleu de méthylène est lente, en effet un temps de contact d'une 270 min ne suffit pas pour atteindre l'équilibre.
- La cinétique d'adsorption obtenue montre que la bentonite encapsulée est un bon adsorbant pour le bleu de méthylène avec un pourcentage élimination atteignant 73% au bout de 270 min.
- La capacité maximale d'adsorption obtenue pour 1g/l de bentonite encapsulée et à pH de la solution est de l'ordre de 21,62mg/g.
- L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir

## Références

- **Ait kaid, A., & Chouh, I. (2015).** traitement des eaux de cal par différents procédés.
- **BALITI, J., ASNAOUI , A., & ABOUARNADASSE , S. (2014).** l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux. International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering.
- **Besq, A., Malfoy, c., Pantet, A., P. Monnet, P., & Righi, D. (2003).** Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds.
- **Chaheb , N. (2016).** L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt.
- **Chand Bansal, R., & Goyal, M. (2005).** Activated Carbon Adsorption (éd. 1er édition).
- **Chaouati, N. (2015).** elimination des polluants organiques par des zéolithes modifiées.
- **CHAWKI , D. (2014 ).** EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE .
- **Chitour, C. (2004).** physico-chimie des surfaces.
- **DJEBBAR, M. (2013/2014).** Argile de Maghnia : purification et adsorption des polluants.
- **DJEBRI, N., BOUKHALFA, N., & BOUTAHALA, M. (2017).** LES ALGINATES ET LEURS APPLICATIONS EN INGENIERIE:APPLICATION A LA CONSTRUCTION D'UN BIOMATERIAU.
- **DJELLOUL , C. (2014).** EXPERIMENTATION, MODELISATION ET OPTIMISATION DE L'ADSORPTION DES EFFLUENTS TEXTILES. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER DE BISKRA FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE.
- **ERRAIS, E. (2011).** Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Université de Strasbourg, Université de Strasbourg.
- **F. Assassi, F. (2010).** Syntheses et caracterisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée a stabilite thermique amelieoree.
- **Fourdrin, C. F. ( 2012).** Effets d'irradiation dans les argiles. Applicationsenvironnementale et géologique.
- **GHOMARI F, M., & Mme BENDI-OUIS , A. (2007 -2008).** SCIENCE DES MATERIAUX DE CONSTRUCTION. UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID, p. 4.
- **Gana , S., & Mendil , Y. (2017).** Elimination du bleu de méthylène par les feuilles de myrte. Université A. MIRA - Béjaïa Faculté des Sciences Exactes Département de Chimie.
- **IBOUKHOULEF, H. (2014).** Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu). Chimie des matériaux .

- **Kasiri, M. B. (2011).** traitement des eaux usées colorées. éditions universitaires européennes.
- **Khalfaoui, A. (2012).** Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane.
- **Madani, M. (2014).** Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants( charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite).
- **Muriel, J., Philippe, F., & Andrée, V. (2012).** la couleur des aliments de la théorie à la pratique. 11,rue lavoisier paris: tec et doc .
- **Paul, R., & Robeson., L. (2008).** Polymer nanotechnology: Nanocomposites (Vol. 4 ).  
Rautureau, M., Caillère, S., & Hénin, S. (2004). les argiles. septima.
- **Sadki, H., Ziat, K., & Saidi, M. (2013).** Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution). Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Département de chimie, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Université Abdelmalek Essaâdi.
- **Sakr, F., Sennaoui, A., Elouardi, M., Tamimi, M., & Assabbane, A. (2014).** Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus). Laboratoire de Chimie Physique, Equipe de Photocatalyse et Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, Agadir. , B. P. 8106 Cité Dakhla, Agadir.
- **Sophie, D. R., & William, B. (2012).** les colorants organiques utilisés en teinturie: aspects physico-chimiques. la garance des teinturiers, p. 4.
- **TALIDI, A., & BOUACHRINE, M. (2016).** Etude de l'élimination du bleu de Méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite. Equipe de recherche : Matériaux, Environnement & Modélisation (MEM), Ecole Supérieure de Technologie, Université Moulay Ismail, Meknès.
- **Yahiaoui, n. (2012).** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. université de bejaia.
- **YAHIAOUI, N. (2012).** ETUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES DES MARGINES D'OLIVE SUR CARBONATE DE CALCIUMHYDROXYAPATITE ET CHARBON ACTIF,. TIZI OUZOU.
- **Zollinger, H. (1997).** Application sur site de Pseudomonas A eruginosa ETL-1942 et de Bacillus C ereus ETL-1949 dans la décoloration et la dégradation de Remazol Black-B. science and éducation.