الجـــــــــــــــــــــــــمهـوريـــــة الجـــــــــــــزائـريـة الديمـــــــقـراطيـة الـشـــــــــعبيـة
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التـــــــــــــــــــــــــــعـليـم العـــــــالي والبـــــــــحث العـــــلـمـــي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جـــــــــــــــــامعة د.يحـــــي فـــارس–المديـــــــة
Université Dr Yahia Farès – Médéa
Faculté de la Technologie

MEMOIRE DE MASTER

En vue d'obtention du diplôme de master en génie chimie

Modification d'une argile algérienne pour l'élimination des rejets pharmaceutique.

Proposé et dirigé par :

Dr .Youse Radia

Dr.Cherifi Hakima

Présentées par :

Hadid Soumia

Hamraoui Hassiba

Soutenue publiquement, le
Devant le jury composé de :

Année Universitaire : **2020/2021**

Remerciement

Nous tiendrons tous d'abord à remercier en premier lieu **ALLAH**, le tous puissant de nous avoir donné autant de volonté, de courage de patience pour effectuer ce travail.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à notre docteur **Youse Radia** et à notre Co promoteur madame **Cherifi Hakima**, pour la confiance qu'ils nous ont apporté tout au long de cette année, pour leurs conseils, leurs connaissances et toutes les discussions scientifiques ou autres que nous avons partagées.

Nous remercions également l'ensemble des membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

Un grand merci pour le directeur de laboratoire à l'université de yahia farés et le chef de département.

Nous tenons à remercier tous ceux qui ont pris part à l'élaboration de ce travail de recherche scientifique.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :
A mes PARENTS. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur del'amour dont ils ne cessent de me combler, qui sont toujours sacrifiés pour me voir réussir. Qu'ALLAH leur donne le meilleur, bonne santé et longue vie.
A mes deux frèresDjamal et et Mohamed à mes sœurs Zohra, Bouchra, Djamila et Houria.
A toute ma familleHadid et à tous mes amis.
A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce projet, je leurs dis MERCI.

Soumia.

Dédicaces

Je voudrais remercier tout d'abord, Dieu, pour être mon meilleur confident et pour me permettre de réaliser mes rêves.

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents…

Ma mère qui a tout sacrifié pour moi et à mon père. Grace à vous que je suis la ; et grâce à vous que je serai loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

Mes sœur''Souhila'', ''Souad'', ''Zinabe''et''Malika'; mes frères ''Abdelmadjide '', ''Abdelkarime'' et ''Youcef''; pour leurs encouragements et leurs soutiens.
A mes amies''Rania'', ''Nasrine''et''Marame'' ;camarades et a tous ceux qui ont aidé de près ou de loin.
Je tiens à remercier également mes encadrants Mme Youss Radia et Mme herifi Hakima pour le temps qu'ils ont consacrés pour les précieuses informations.

Hassiba.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة امتزاز صبغة الفوشين باستخدام البنتونيت المعدل من روسيل مغنية (غرب الجزائر) مضافًا إلى الألومينات بنسب مختلفة.

من أجل فهم آلية امتزازالفوشين على خليط البنتونيتوالألومينات. حققنا الامتزاز بنسب مختلفة. لوحظ الحد الأقصى لمقدار الامتصاص في حالة خليط ألومينا البنتونيت (0.375 ، 0.375) جم ، وهو حوالي 79 مجم / جم لمدة 100 دقيقة. تماختبار العديد من نماذج النقل الجماعي ونموذج الانتشارفي الفيلم والنموذج الداخلي ونموذج التفاعل الكيميائي. بالإضافة إلى ذلك ، تمت دراسة النماذج الحركية من الدرجة الأولى الزائفة ، والدرجة الثانية الزائفة ونموذجElovich، وتبين المقارنة بين النماذج المختلفة أن نماذج الانتشار في الفيلم ثم نموذج التفاعل الكيميائي ، وكذلك نموذج االدرجة الثانية الزائفة تحقق نتائجنا التجريبية.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، صبغة.الفوشين ، الطين ،البنتونيت، الومين

Résumé

Ce travail vise à étudier l'adsorption de la colorante fuchsine à l'aide de bentonite modifiée provenant de Roussel Maghnia (ouest algérien) additionnée à l'aluminate avec des proportion différentes.

Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption de la fuchsine sur le mélange de bentonite-aluminate. Nous avons réalisé l'adsorption selon des proportions de la bentonite et l'alumine. Une quantité d'adsorption maximale est observé pour le cas d'un mélange bentonite alumine (0,375, 0,375) g, elle est d'ordre de 79 mg/g pendant 100 minute. Plusieurs modèles de transfert de masse ont été testés, le modèle de diffusion dans le film, le modèle interne et le modèle de la réaction chimique. De plus, les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et le modèle d'Elovich ont été étudié, La comparaison entre les différents modèles montrent que les modèles de diffusion dans le film puis celui de réaction chimique, ainsi que le modèle du pseudo-second ordre d'écrit nos résultats expérimentaux.

Mots clés : adsorption, colorant, fuchsine, argile, bentonite,L'alumine.

Abstract

This work aims to study the adsorption of the fuchsin dye using modified bentonite from Roussel Maghnia (western Algeria) added to the aluminate in different proportions.

In order to understand the adsorption mechanism of fuchsin on the bentonite-aluminate mixture. We achieved the adsorption in proportions of bentonite and alumina. A maximum adsorption amount is observed for the case of a bentonite alumina mixture (0.375, 0.375) g, it is around 79 mg / g for 100 minutes. Several mass transfer models were tested, the film diffusion model, the internal model and the chemical reaction model. In addition, the kinetic models of the pseudo-first order, the pseudo-second order and the Elovich model were studied.The comparison between the different models shows that the diffusion models in the film then that of the chemical reaction, as well as the pseudo-second order model writes our experimental results.

Keywords: adsorption, dye, fuchsin, clay, bentonite, Alumina.

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction général.....1

Chapitre I : la pollution des eaux

I.1 Introduction……...…….3
I.2 La pollution de l'eau…….…….3
I.2.1 Définition ……...3
I.2.2 Différents types de pollution de l'eau ……3
I.2.2.1 Pollution physique……...3
I.2.2.2 Pollution chimique……...4
I.2.2.3 Pollution biologique……4
I.2.3 Source de pollution……4
I.2.3.1 La pollution naturelle……...4
I.2.3.2 La pollution industrielle ……..5
I.2.4 Les effets de la pollution des eaux……..…5
I.2.4.1 Sur l'environnement……5
I.2.4.2 Sur la santé humaine……...5
I.2.3.4.Sur l'économie……...5
I.3.Les colorants……..6
I.3.1.Historique des colorants……6
I.3.2.Définition……7
I.3.3.Classification des colorants……7
I.3.3.1. Classification chimique……7
I.3.3.2. Classification tinctoriale……8
I.3.3.2. Classification tinctoriale……8
I.3.4. Utilisation des colorants ……9
I.4. La fuchsine……..10
I.4.1.Définition……10

I.5.Procédée d'élimination des colorants…….11
I.6. Conclusion……..11

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction……...12
II.2.Définition de l'adsorption.....12
II.3.Types d'adsorption…….12
II.3.1. L'adsorption physique « physisorption »…….13
II.3.2. L'adsorption chimique « chimisorption »……13
II.4. Description du mécanisme d'adsorption……..14
II.5. Isotherme d'adsorption…….15
II.5.1.Le modèle de Freundlich…….15
II.5.2.Le modèle de Langmuir……..16
II.5.3. Classification des isothermes……16
II.6.Cinétique d'adsorption……..17
II.6.1. Modèle globale de la cinétique…….18
II.6.2. Modèle de Lagergren (pseudo-premier-ordre)…….18
II.6. 3.Modèle de Ho et McKay (modèle pseudo-second-ordre)…….19
II.6.4. Modèle d'Elovich……..19
II.7. Les argiles…….20
II.7.1.Définition……20
II.7.2. Structure cristalline des argiles…….20
II.7.3. Classification des argiles……21
II.7.4.Types d'argile……21
II.7.5. Bentonite……..22
II.7.5.1.Origine de la bentonite……..22
II.7.5.2. Structure et composition……..23

II.7.5.3. L'utilisation de la bentonite……23

II.8.Conclusion……..24

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1.Introduction……..25

III.2.Matériels et produits utilisés……25

III.2.2.Matériel et appareillage…….25

a)Appareillage électrique……25

b) Verrerie……..25

III.3.L'adsorbant utilisé.....26

II.3.1. L'alumine……..26

III.3.2.Caractérisation du matériau.....26

a)Humidité H(%)…….....26

b) Masse volumique apparente…….27

c) Masse volumique réelle……27

d) Surface spécifique par unité de volume de la solution…….28

e) Surface spécifique par unité de masse des particules…….28

f) pH …….28

g) Conductivité électrique…….29

h) pH de point de charge zéro……..29

III.3Méthode d'analyse…….29

III.3.1 principe de détermination par spectroscopie d'absorption…….29

III.3.1 Préparation des solutions diluées et la courbe d'étalonnage……31

IV.6 Etude de la cinétique d'adsorption……34

Chapitre IV : résultats et discutions

IV.1.Introduction…….36

IV.2.La Courbe d'étalonnage……36

IV.3. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant…….36

IV.4.Détermination de point de charge nulle **(**pH_{pzc})……..37

IV.5.Caractérisation spectroscopie infrarouge (IRTF)……38

IV.6.Etude de la cinétique d'adsorption……41

IV.7.Modèle globale d'adsorption……45

IV.8.Modélisation de la cinétique d'adsorption……47

IV.8.1.Modèle du pseudo-premier ordre…….48

IV.8.2.Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre……50

IV.8.3. Modèle d'Elovich……..52

Conclusion Général.....55

Référence bibliographique

Liste des tableaux

- ✓ **Tableau I.1:** les effets de la pollution environnementaux et sanitaires…….....6
- ✓ **Tableau II.1:** Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique…….14
- ✓ **Tableau IV.1 :** la valeur λ_{max} de l'adsorbat……..36
- ✓ **Tableau IV.2 :** résultats de caractérisation physico-chimiques d'adsorbant…….36
- ✓ **Tableau IV.3 :** Résultats des spectres IR avant et après l'adsorption……..40
- ✓ **Tableau IV.4:**valeurs des modèles de diffusion de film, des particules, de réaction chimique……47
- ✓ **Tableau III.5 :** Paramètres des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre de Fuchsine sur la bentonite et l'alumine……51
- ✓ **Tableau IV.6 :** résultat des la vitesse initiale d'adsorption α et β la constante de désorption……..54

Liste des figures

Figure I.1: formule développée du colorant azoïque……8

Figure I.2 : structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique…….8

Figure I.3: formule développées du rouge Congo…….9

Figure I.4: formule développé du bleu Capri……9

Figure I.5: Structure de la Fuchsine basique……10

Figure II.1 : Phénomène d'adsorption……12

Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique……13

Figure II.3: domaines d′existence d′un soluté lors de l′adsorption sur un matériau microporeux…….....14

Figure II.4 : les isothermes d'adsorption en phase liquide……17

Figure II.5 : structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile……20

Figeur II.6: le bentonite…….22

Figure II.7 : Structure de la bentonite……..23

Figure III.1 : structure de l'alumine……26

Figure III .2: Schéma d'un spectrophotomètre……30

Figure III.3: Balance analytique……..31

Figure III.4: Une solution mère de la Fuchsine basique…….31

Figure III.5: Solutions diluées de la fuchsine basique……32

Figure III.6: Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique…….33

Figure III.4 : organigramme des essais……..34

Figure IV.1 : Représentation de la courbe……..37

Figure IV.2 : spectre IRTF du mélange bentonite -alumine (0.750g ; 0.750g) avant l'adsorption……38

Figure IV.3: Spectre FTIR du mélange bentonite -alumine (50%, 50%) après adsorption…...39

Figure IV.4: Spectre FTIR du mélange bentonite -alumine (0.5g ; 1g) après adsorption……..39

Figure IV.5: Spectre FTIR du mélange bentonite -alumine (0.375g ; 0.375g) après adsorption……..40

Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur le mélange bentonite-alumine de l'essai 1…….42

Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur le mélange bentonite-charbon de l'essai N°2…….43

Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de Fuchsine sur le mélange bentonite-alumine de l'essai 3……44

Figure IV.9 : Modèles de diffusion de fuchsine dans le film du mélange bentonite-alumine pour les 3 essais…….45

Figure IV.10: modèle de diffusion dans les particules du mélange bentonite-alumine pour les 3 essais……..46

Figure IV.11: modèle de réaction chimique du mélange bentonite-alumine pour les 3 essais……46

Figure IV.12: modèle cinétique du pseudo-premier ordre **(**essai N°1)……48

Figure IV.13 : modèle cinétique du pseudo-premier ordre **(**essai N°2)…….49

Figure IV.14 : modèle cinétique du pseudo-premier ordre **(**essai N°3)……49

Figure IV.15: modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre **(**essai N°1)……50

Figure IV.16: modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre **(**essai N°2)……50

Figure IV.17 : modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre **(**essai N°3)……51

Figure IV.18: modèle cinétique **d'Elovich (**essai N°1)……52

Figure IV.19: modèle cinétique **d'Elovich (**essai N°2)……53

Figure IV.20: modèle cinétique **d'Elovich (**essai N°3)…….....53

Introduction Générale

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant donc le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des facteurs sources de pollution. La nécessité de comprendre les mécanismes intervenant dans ces processus a conduit à de nombreux travaux de recherches tant au niveau fondamental qu'appliqué [1].

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. Les propriétés physico chimiques de l'eau sont certainement une des principales conditions qui ont permis la naissance de la vie il y a environ trois milliards d'années, mais à cause de son utilisation irrationnelle par l'homme, elle a subi de graves agressions avec la dégradation de ses qualités. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives [1].

De nombreuses industries (pharmaceutiques, textile, papeterie, plastique, agroalimentaire…) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux**.** En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc. [2]

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa fiabilité dans le traitement des polluants présents à faible concentration. Les minéraux argileux ont été largement utilisés dans la période récente comme adsorbants, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité locale et de leur capacité à subir des modifications pour améliorer la surface et la possibilité d'y ajouter d'autres matériaux afin d'augmenter sa capacité d'adsorption. Une plus grande quantité de polluants de l'eau. A titre d'exemple, nous avons utilisé dans cette étude la bentonite algérienne couplée avec l'alumine.

Notre travail a pour objectif d'étudier la capacité d'une argile algérienne pour l'élimination des rejets organiques.

Cette étude est présentée sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale :

►Partie théorique :

● Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique sur la pollution des eaux et les procédés de dépollutions des eaux.

● Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié le processus d'adsorption, ces différents types, la cinétique et l'isotherme d'adsorption, avec une présentation des argiles et leurs propriétés**.**

►Partie expérimentale :

● Le troisième chapitre présente les matériels et les méthodes utilisés dans ce travail.

● Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats et discussions.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion qui rappelle les principaux résultats obtenus dans ce travail et quelques perspectives.

Chapitre I : pollution des eaux.

I.1.Introduction

La pollution environnementale par les colorants ne cesse d'augmenter. En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les colorants sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (la peinture et la teinture du papier, de la peau des cheveux et des vêtements), en conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes. Ce sont des polluants toxiques, qui peuvent s'accumuler dans les tissus vivants causant divers maladies et désordres [1].

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [3].

I.2. La pollution de l'eau

I.2.1.Définition

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, géologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbé les conditions de la vie de la flore et de la faune aquatique ; elle compromet l'utilisation de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique [4].

I.2.2.Différant type de pollution de l'eau

I.2.2.1.Pollution physique

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels, on distingue :

►Pollution solide :

Elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.

►Pollution thermique :

Causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.

►Pollution radioactive :

Liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [5]

I.2.2.2. Pollution chimique :

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,…..), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc.… [6].

I.2.2.3.Pollution biologique

Les pollutions biologiques réfèrent à la contamination microbiologique des milieux inhalés et ingérés et aussi à la modification des biocœnoses par introduction intempestive d'espèces animales ou végétales [7,8].

I.2.3.Source de pollution

Les pollutions de l'eau peuvent se présenter sous différentes formes : chimique, les sédiments apportés par les eaux de ruissellement des champs agricoles et les rejets d'eaux usées non traitées ou partiellement traitées et les effluents industriels, l'élimination des cendres volantes ou des déchets solides dans ou près d'un plan d'eau entraînent de graves problèmes de pollution de l'eau. Mais aussi bactériologiques, pollution thermique, et les eaux ou masses d'eau concernées peuvent être douces, saumâtres ou salées, souterraines ou superficielles. [9]

I.2.3.1.La pollution naturelle

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions. [9]

I.2.3.2.La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

❖ **Les métaux** comme le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure et le cadmium dans les eaux usées industrielles nuisent aux humains et aux autres animaux [10]

❖ **Les colorants** et adjuvants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est très visible et indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. [11]

❖ **Des acides, bases, produits chimiques** divers (industries chimiques, tanneries...).

I.2.4. Les effets de la pollution des eaux

I.2.4.1. Sur l'environnement

L'incidence des rejets sur notre environnement peut s'apprécier au regard des élévations de températures, des modifications du pH, des consommations d'oxygène du milieu ainsi que des effets spécifiques inhérents à chaque polluant. Ceci conduit à la modification de l'équilibre des écosystèmes (Tableau I.1), on distingue [12] :

I.2.4.2.Sur la santé humaine

Les maladies liées à la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques sont très répandues (Tableau I.1). Les parasitoses d'origine hydrique dominent très largement la pathologie des habitants du tiers monde [13].

I.2.4.3.Sur l'économie

Il faut se rendre compte que dépolluer reste encore actuellement une activité couteuse, personne ne peut nier l'absolue nécessité de prendre en compte notre environnement. Dans les pays développés, la plus part des collectivités et les industries prennent en charge leurs rejets [14].

Tableau I.1 : les effets de la pollution environnementaux et sanitaires [15].

Pollution	Effets environnementaux	Effets sanitaires
Les matières en suspension	-Eaux plus troubles : perturbe la photosynthèse, la respiration des poissons et colmate les milieux aquatiques	-Transportent des polluants, ce qui augmente les risques d'absorption de substances toxiques par l'organisme.
Pollution organique	-Asphyxie du milieu par consommation de l'oxygène dissous, mort des poissons -Stimulation de la production végétale (eutrophisation) et accumulation de boues -Faiblement biodégradable.	-Favorise le développement d'organismes pathogènes pour l'homme.
Azote (nitrates, nitrites), phosphore	Eutrophisation des milieux aquatiques par excès de matières nutritives pour les végétaux (algues) et conduisant à l'asphyxie des milieux -Toxicité de l'ammoniaque et des nitrites pour la faune aquatique.	-Nitrates : empoisonnement du sang chez les nourrissons par blocage de l'hémoglobine interdisant le transport de l'oxygène (maladie bleue) -Nitrites : cancers à long terme chez les adultes (même à faible concentration) si associés à certains pesticides
Métaux	Non biodégradables, bio accumulables.	-Troubles respiratoires, digestifs nerveux ou cutanés -Arsenic, Nickel et Chrome sont également considérés comme cancérigènes.
Pesticides	-Substances très dangereuses pour les milieux aquatiques -polluants organiques persistants -S'adsorbent sur les matières en suspension et s'accumulent dans certains compartiments (sédiments, matières organiques, chaîne alimentaire)	-Les plus toxiques : les insecticides - Effets reprotoxiques (malformation, stérilité, troubles de la reproduction), mutagènes et cancérigène

I.3.Les colorants

I.3.1.Historique des colorants

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19ème siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa bonne tenue en application, sa facilité de mise en œuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale, etc.

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. La production mondiale de colorants est d'environ 700 000 t par an [16].

William Henry Perkin était le premier avoir synthétise un colorant (la quinine) dans un but médical. Cela a favorisé l`industrie de synthèse des colorants industriels [17].

I.3.2.Définition

Colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes [14]. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro (─NO_2), le diazo (─N═N─), le nitroso (─N═O), le thiocarbonyl (─C═S), le carbonyl (─C═O), ainsi que les alcènes (─C═C─). Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH, SO_3, OH) ou basiques (NH_2, NHR, NR_2). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice c'est la troisième partie du colorant [18].

I.3.3.Classification des colorants

Les colorants présentent diverses structures, ils sont classés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre**.**

I.3.3.1. Classification chimique

Le classement chimique des colorants repose sur la nature des groupements chromophores de ces molécules. [19]

a) Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non

(figure I.1). Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bi azoïques et les poly azoïques. [20]

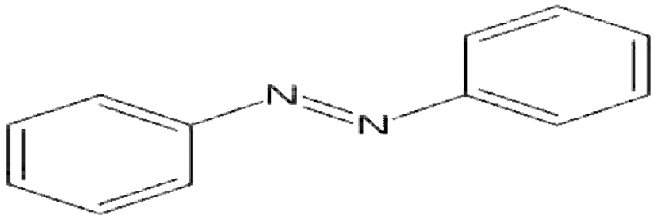


Figure I.1: formule développée du colorant azoïque [20].

b) Colorants anthraquinonique:

L'anthraquinonique est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes [20]. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C═O) sur un noyau quinonique (figure I.2).

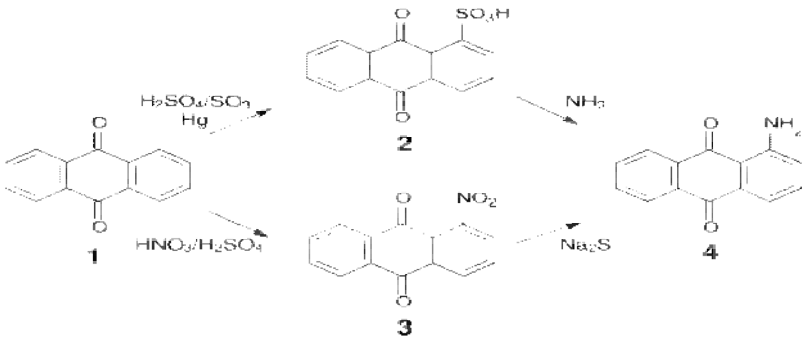


Figure I.2 : structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique. [20]

I.3.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon la liaison colorant/substrat. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [21].

a) Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont anioniques sulfonâtes ($NaSO_3$ sous forme de sels de sodium ou de potassium), solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles cette famille, on peut citer le rouge Congo (figure I.3) **[21]**.

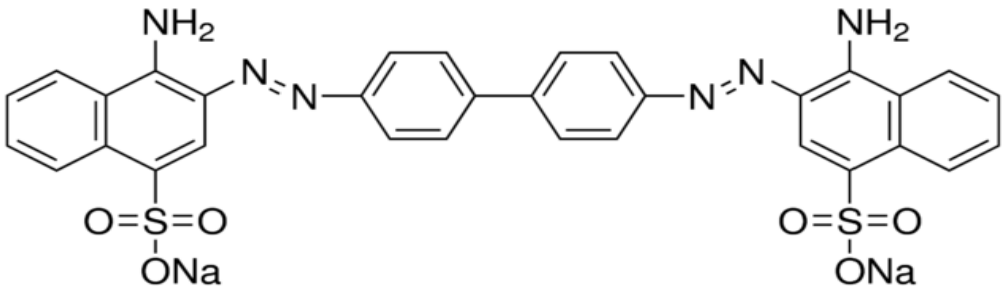


Figure I.3: formule développées du rouge Congo [21].

b) Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels, des composés (NH2) ou imino (=NH), salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau .Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les des fibres [18]. La plupart de ces colorants sont des azoïques, un exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons le Bleu Capri (figure I.4) [20].

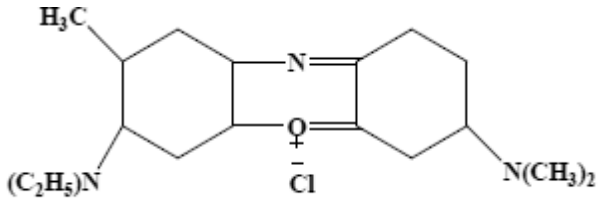


Figure I.4: formule développé du bleu Capri [21].

I.3.4. Utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [21]:

▪ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médical…).

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.4. La fuchsine

I.4.1.Définition

La fuchsine est un colorant de couleur rouge. Dans certains cas, elle peut virer au violet (fuchsia). Elle est utilisée dans la coloration de Gram, une coloration qui permet d'obtenir des informations sur les bactéries présentes dans une substance. En radiothérapie, elle sert à réaliser des tracés (tatouages). On distingue trois types de fuchsines : la fuchsine basique, la fuchsine de Schiffer L et la fuchsine de Schiffer C [22].

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [23].

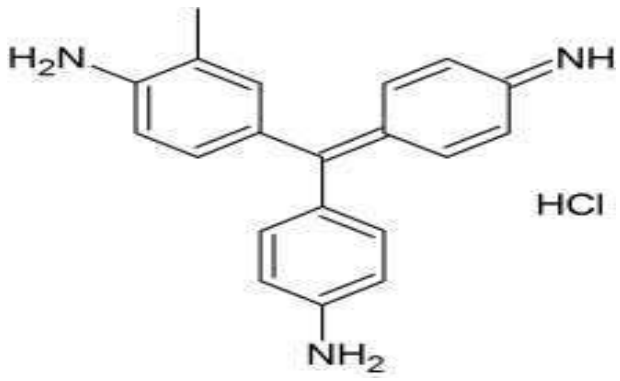


Figure I.5: Structure de la Fuchsine basique. [23]

I.5.Procédée d'élimination des colorants

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tender d'inclure des colorants dans nombreux industries. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisée. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problème sur l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries.

Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisé pour l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : Adsorption, Echange ionique, Coagulation-floculation, Oxydation et Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation [24].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu comprendre les effets des colorants sur l'environnement et la santé humaine d'où la nécessité de prévoir des traitements adéquats pour l'élimination de la pollution générée par de tels composants ce qui va faire l'objet du prochain chapitre.

Chapitre II : Généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [25].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

II.2.Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air.

Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, on molécules organiques…etc. [26].

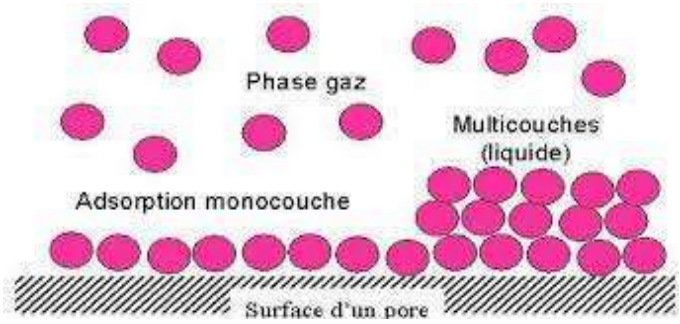


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [27].

II.3.Types d'adsorption

Suivant la nature des liaisons entre l'adsorbat et les particules adsorbées, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

II.3.1. L'adsorption physique « physisorption »

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.2). Ce type d'adsorption se caractérise par [28]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité

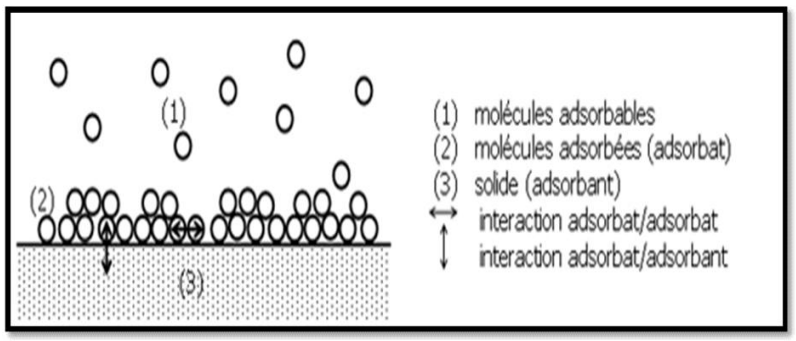


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [29]

II.3.2. L'adsorption chimique « chimisorption »

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [30]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise enter 20 et 200 Kcal/mol [31].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant (Tableau II.1):

Tableau II.1: Caractéristiques de l'adsorption physique et chimique [31].

Caractéristiques désorption	Adsorption physique	Adsorption chimique
Prise de saturation	Phénomène multicouche.	Phénomène monocouches.
Energie d'activation	Aucune énergie d'activation.	Peut-être impliquée.
Température	Le rendement est plus appréciable pour une température élevé	L'adsorption à lieu même a une plus haute température
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorption plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorption (affinité spécifique).
Chaleur d'adsorption	De l'odore de 40 kcal/mol	50-100 Kcal/mol

II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L′adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.3 représente un matériau (adsorbat) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganique qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

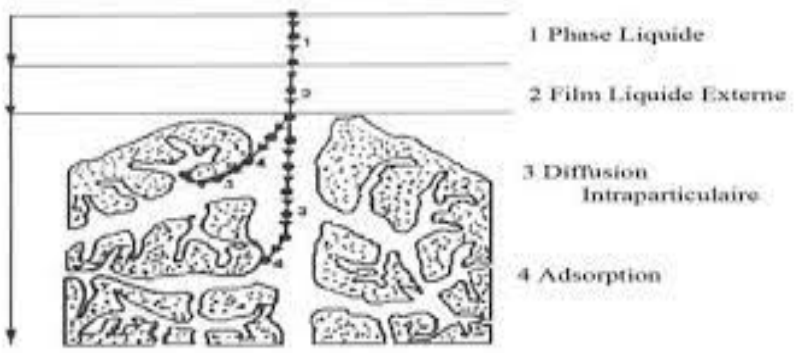


Figure II.3: domaines d′existence d′un soluté lors de l′adsorption sur un matériau microporeux [32].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [32] :

- Diffusion l′adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l′adsorbant ;

- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface des grains) ;
- Réaction d′adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

II.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre.

Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants. La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

$$q = (c_0 - c_e)V/m \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_0: Concentration initiale de soluté en (mg/l).

Ce: Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l).

V : volume du soluté en litre (l).

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la pluparts des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

II.5.1.Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [33].

La forme non linaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = K_f Ce^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

q: Quantité d'adsorption en (mg/g).

Kf : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

Ce : Concentration à équilibre du soluté en (mg/L)

1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

II.5.2.Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :
- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les même propriétés d'adsorption [33].

- Il n y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution.
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante :

$$q = \frac{k_L M C_e}{1 + k_L C_E} \qquad (II.3)$$

Avec:

KL: content de Langmuir.

M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).

II.5.3. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (classification de Giles et ses collaborateurs en 1960): S, L, H et C. Ces quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit (figure II.4) [34].

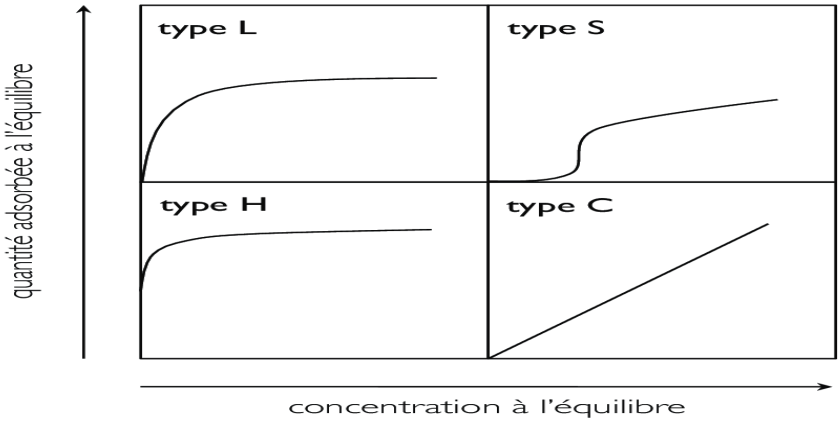


Figure II.4 : les isothermes d'adsorption en phase liquide **[35].**

• **Isotherme de type S** : est obtenue lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solides, que par l'intermédiaire d'un seul groupement; et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbé croit et cela revient à un effet de synergie coopératif, ou les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale [35].

• **Isotherme du type L** (dite de Langmuir) : sont les plus fréquents, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas ou l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat [35].

• **Isotherme du type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y'a chimisorption du soluté, on les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions, dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles unique [35].

• **Isotherme de type C :** elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. On les rencontre dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de région cristallines, séparées par des réactions amorphes poreuse.

II.6.Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide.

Dans le présent travail, deux modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique pseudo-second ordre [36, 37].

II.6.1. Modèle globale de la cinétique

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, une étude comparative entre trois modèles tels que le modèle de diffusion de film, le modèle de diffusion de particules et le modèle de réaction chimique. Nous avons défini (q_t/q_e). Comme F, où $q_t$était la capacité d'adsorption au temps t (mg. g^{-1}), et q_{eq}était la capacité d'adsorption lorsque l'adsorption a atteint l'équilibre (mg. g^{-1}), dans l'équation suivant :

Modèle de diffusion dans le film : $-\ln(1-F) = K_f t$

Modèle de diffusion dans les particules : $1-(1-F)^{2/3} + (1-F) = K_c\, t$

Modèle de rection chimique : $1-(1-F)^{1/3} = K_c\, t$

Ou :

F : fraction partielle à l'équilibre F = (q_t/q_e).

K_f, K_P, k_c k_p : constante de vitesse.

K est obtenu en traçant $-\ln(1-F)$ en fonction de t, si la courbe est une droite le processus d'adsorption est contrôlée par diffusion dans le film liquide. [33]

II.6.2. Modèle de Lagergren (pseudo-premier-ordre)

En 1898 Lagergren a proposé un modèle cinétique dit de pseudo-premier-ordre où la vitesse d'adsorption est proportionnelle à ($Q_e - Q_t$) et est exprimé par la relation suivante :

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \qquad \text{(II.4)}$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse, en min^{-1}

t : Temps (min)

Q_e et Q_t sont les quantités adsorbées, en mg / g, à t = 0 et t, respectivement. En intégrant de l'équation (II.8) entre les instants t=0 et t on obtient la relation suivante :

$$Ln\,(Qe - Qt) = LnQe - k_1 t \qquad \text{(II.5)}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant Ln (Qe-Qt) = f(t).

II.6. 3.Modèle de Ho et McKay (modèle pseudo-second-ordre)

La vitesse de la réaction de pseudo-second-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle de pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte le cas d'une fixation rapide de solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible L'équation de pseudo second ordre est la suivante :

$$dQ_t/dt = k_2\,(Q_e - Q_t)^2 \qquad \text{(II.6)}$$

Où :

k_2 est la constante de vitesse, en $g.mg^{-1}.min^{-1}$

L'intégration et la linéarisation de l'équation donne:

$$t/Q_t = 1/k_2\,Q_e^2 + 1/Q_e\,t \qquad \text{(II.7)}$$

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre de saturation se fait en traçant t/Q_t en fonction de t [38].

II.6.4. Modèle d'Elovich

Elle peut être exprimée par **[38]**:

$$\frac{dq_t}{q_t} = \alpha \exp(-\beta q_t) \qquad \text{(II. 8)}$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β: la constante de désorption (g/mg). Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha\beta\ t \gg 1$et que q_t =0 à t= 0, donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} lnt \qquad \text{(II. 9)}$$

On trace q_t= f (ln t) on peut déterminer les valeurs de α et β

II.7. Les argiles

II.7.1.Définition

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllo silicates) ou structure fibreuse (sépiolite et polygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption et leur plasticité [39].

Véritable cadeau de la nature, l'argile est essentiellement constituée de silicates d'alumine hydratés, dans lesquels sont mélangés des éléments minéraux qui lui donnent sa coloration. Ces éléments présents en quantités réduites sont des oxydes d'alumine, de titane, de calcium, de magnésium, de potassium et de sodium [40].

II.7.2. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante.

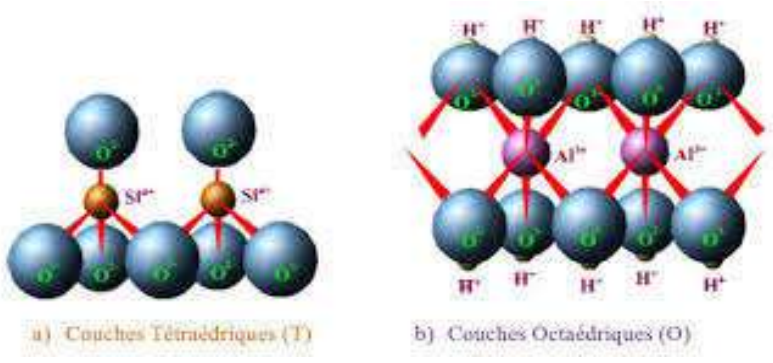


Figure II.5 : structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argile [41].

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire éparé souvent par un espace inter foliaire. Cet espace inter foliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations

II.7.3. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [42].

- **Minéraux à 7 Å** :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

- **Minéraux à 10 Å**:

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10Å.

- **Minéraux à 14 Å** :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter foliaires.

- **Minéraux inter stratifiés** :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des hyllosilicates.

II.7.4.Types d'argile

Parmi les deux cents types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique [43], essentiellement les argiles monominérales suivantes: la kaolinite l'illite et le morillonite.

a. Kaolinite :

Géotechnique [44], essentiellement les argiles monominérales suivantes: la kaolinite La kaolinite ne présente aucune substitution iso morphique, les charges disponibles pour la fixation des cations hydratables ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1

b. Illite :

Le feuillet élémentaire est 2/1. Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+}. Le déficit de charge qui en résulte est

compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets. Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute Hydratation et expansion foliaire. .

c. La bentonite :

Le feuillet élémentaire est 2/1, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{2+}. Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets. Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires.

II.7.5. Bentonite

II.7.5.1.Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smaltites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benthon (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Les bentonites découvertes dés 1888 contiennent au moins 75% de montmorillonite **[45].**



Figeur II.6: le bentonite[45]

II.7.5.2. Structure et composition

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre ayant à peu prés la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide. En plus de la montmorillonite, cette terre peut contenir d'autres minéraux argileux (kaolinite, illite,...) ainsi que des impuretés sous forme de gypses, carbonates,…etc.[46].

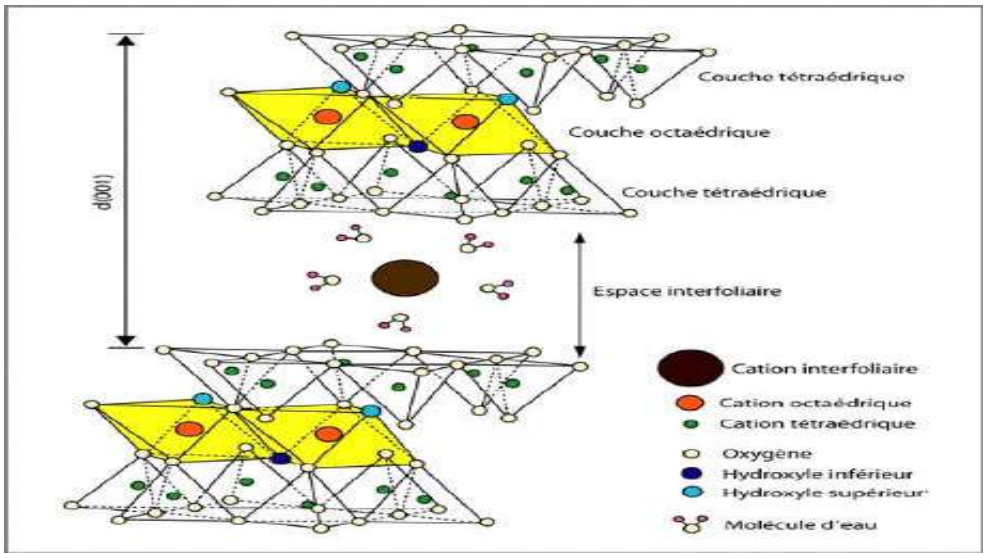


Figure II.7 : Structure de la bentonite. [46]

II.7.5.3. L'utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes etc.).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). [47]

II.8.Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement un phénomène de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons dévoilé aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et les modèles cinétiques, avec une présentation de l'argile, l'adsorbant utilisé dans cette étude.

Chapitre III : partie expérimentale

III.1.Introduction

Ce chapitre expose les matériels et les réactifs utilisés de l'ensemble du procédé deL'adsorption étudie, ainsi les méthodes analytiques et les démarches expérimentales au cours de la dépollution de l'eau par l'adsorption,

III.2.Matériels et produits utilisés

III.2.1.Adsorbant et produits utilisés

- ✓ Fuchsine basique(C.I.42510) DC.
- ✓ Bentonite (Montmorillonite) et l'alumine. Tamisé, de diamètre 45 μm ;
- ✓ L'eau distillée: pour la préparation de différente solution avec pH=7.

III.2.2.Matériel et appareillage

a)Appareillage électrique

- ✓ pH mètre : HANNA instruments HI8519N.
- ✓ Balance analytique : Sertorius LP620P (Précision 0.01g).
- ✓ Agitateur OVAN model MCGI5E.
- ✓ thermomètre.
- ✓ Une centrifugeuse (Hettich UNIVERSAL 2 S)
- ✓ Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été.
- ✓ Faite dans des cuves en quartz et en verre de langueur 1cm.
- ✓ FTIR (Fourier transforme Infrared) Spectrophotomètre infrarouge

b) Verrerie

- ✓ Béchers (500 ml),
- ✓ Eprouvettes (50, 100, 500 ml),
- ✓ Pipettes (1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 ml),
- ✓ Fioles (25, 500, 1000 ml),
- ✓ Entonnoir,
- ✓ Tubes à essais,
- ✓ papier filtre.

III.3.L'adsorbant utilisé

Dans notre travail l'adsorbant utilisée c'est mélange la bentonite poudre qu'est une argile demontmorillonite. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une coucheoctaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) et l'alumine.

II.3.1. L'alumine

Dont la formule chimique est Al_2O_3, encore appelée oxyde d'aluminium, est le deuxième oxyde métallique le plus abondant de la croute terrestre après la silice. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche très stable. Il en existe plusieurs formes : la bayerite, la bohémiste et le corindon. [48]

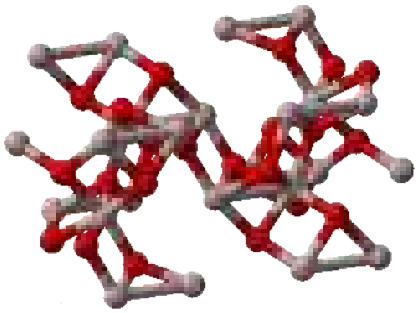


Figure III.1 : structure de l'alumine [48].

III.3.2.Caractérisation du matériau

a)Humidité H(%)

On peser une masse de10g d'adsorbant puis sécher à l'étuve jusqu' à poids constant pendant 2 heures à une température de 105°C, on peser l'échantillon séché. La teneur en eau exprimée

On calcule l'humidité par la formule suivante:

$$H\ (\%) = ((M_0-M_1) / M_0)*100$$

Avec :

H (%) : l'Humidité,

M_0 : masse d'adsorbant avant séchage (g).

M_1 : masse d'adsorbant après séchage (g).

b) Masse volumique apparente

La détermination de la masse volumique apparente consiste à introduire une masse M_0 del'adsorbant broyé et séché, dans une éprouvette de volume V_0 égal à 10 ml .la masse volumique apparente est calculée par la relation suivante :

$$\rho_{app} = M_0/V_0$$

Avec :

ρ_{app}: masse volumique apparente (g/cm^3),

M_0: la masse de l'adsorbant (g),

V_0 : volume d'éprouvette (cm^3).

c) Masse volumique réelle

La masse volumique réelle a déterminée en introduisant une masse M_0 de adsorbant broyé et séché. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, l'éthanol de masse volumique 0,8172 g /cm^3 à la température d'expérience qui est égale à 25°C . La masse volumique est déterminée par la formule ci-dessous :

$$\rho_r = M_0 / V_0 - V_T = M_0 / ((V_0 - M_E) / \rho_E)$$

Avec :

ρ_E : masse volumique de l'éthanolρ_E = 0,8172 g / cm^3,

ρ_r : masse volumique réelle (g /cm^3),

M_0 : masse d'adsorbant qui occupe le volume V_0 du pycnomètre (g),

M_E : masse de l'éthanol rajouté pour remplir le pycnomètre (g).

d) Surface spécifique par unité de volume de la solution

La surface spécifique d'une particule est le rapport entre la surface de cette particule et son volume. Cependant, ces particules sont supposées sphériques. La valeur de la surface peut s'évaluer d'après la relation suivante :

$$S = 6\ C_B / d_p \rho_{app}$$

Avec :

S: surface spécifique de la particule adsorbée par unité de volume de la solution (m^2/m^3)

C_B : concentration d'adsorbant,

d_p: diamètre moyen du grain de adsorbant, d_p = 0,063 mm,

ρ_{app}: masse volumique apparente de adsorbant (g .cm^{-3}).

e) Surface spécifique par unité de masse des particules

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit. Elle est calculée à partir de l'expression suivante :

$$A = 6 / \rho_{app}\, d_p \qquad \text{(IV.5)}$$

Avec :

A : Surface spécifique par unité de masse des particules (m^2/g).

ρ_{app}: masse volumique apparente de adsorbant (g .cm^{-3}).

d_p: diamètre moyen du grain de adsorbant, d_p= 0,063 mm.

f) pH

On mélange 1g d'adsorbant avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure le pH de la solution grâce à un pH-mètre.

La mesure du pH est effectuée en plongeant directement l'électrode combinée dans le milieu considère nous avons utilisé un pH mètre de précision (10% suspension).

g) Conductivité électrique

On mélange 1g d'adsorbant actif avec 10 ml d'eau distillée. Après agitation, on mesure la conductivité de la solution grâce à un conductimètre.

h) pH de point de charge zéro

La valeur du pH pz est déterminée comme suit :

-Préparer une solution de NaCl (0.01N), puis verser 50ml dans des différents erlenmeyers.
-Le pH de chaque flacons est défini entre (2et 12) par l'ajout de HCl (0.1M) si la solution est acide et NaOH(0.1M) si elle est alcaline .
-Après la fixation de pH initiale on ajoute une quantité m=0.15g du solide à analyser dans chaque erlenmeyer.
-Ces flacons sont agités pendant 48h dans un secoueur.
-Finalement on mesure le pH final de la suspension.
-Le pH_{pzc}est la valeur où pH finale= pH initiale.

III.3Méthode d'analyse

Pour la fuchsine basique, l'analyse est réalisée par unspectrophotomètre Ultra violer-visible de type (SHIMADZU UV mini.1240).

III.3.1 principe de détermination par spectroscopie d'absorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à unelongueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la sourcelumineuse, le système dispersif, cuvette et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur letrajet optique avant ou après le système dispersif (figure III .1).

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution àune longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de BéerLambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substancesen solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance

absorbeles rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de lasubstance dont on veut connaitre la concentration [49]



Figure III .2: Schéma d'un spectrophotomètre.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses etde la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR),soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurelles,mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance descomposés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Béer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [50]

a)Préparation des solutions

Pour réaliser les expériences d'adsorption, nous avent a préparé des solutions mèresen colorants d'un volume de 1 L à une concentration C_0 = 50mg/L. Pour cela, on a faitdissoudre 0.05g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé paragitation.



Figure III.3: Balance analytique

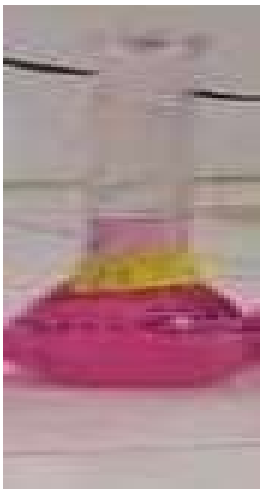


Figure III.4: Une solution mère de la Fuchsine basique.

III.3.1 Préparation des solutions diluées et la courbe d'étalonnage

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité I_0 traverseune substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité dufaisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi deBéer-Lambert qui s'exprime sous la forme [51] :

$$A = \text{Log}\,(I_0 / I) = \varepsilon . C . l \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{(III.1)}$$

Avec:

A : Absorbance ;

I : Intensité du faisceau émergent ;

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

Ɛ: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueurd'onde considérée ($L.cm^{-1}.g^{-1}$) ;

C : Concentration massique du composé dosé (g/L) ;

L : Epaisseur de la cuve (cm).

Le coefficient **ε** est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde,de la température et du solvant.

Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [51, 52].

Pour la réalisation de la courbe d'étalonnage, les solutions sont diluées à desconcentrations bien déterminésà partir d'une solution mère de lafuchsine basique. Des concentrations initialeC_0= 50mg/l, puis ils sont analysés par unespectrophotométrie UV-visible. Les absorbances relatives à ces concentrations ont étédéterminées à des longueurs d'ondes λ_{max}. partir de ces valeurs on a tracé la courbe d'étalonnage A= f(C) (Figures III.7)



Figure III.5: Solutions diluées de la fuchsine basique**.**

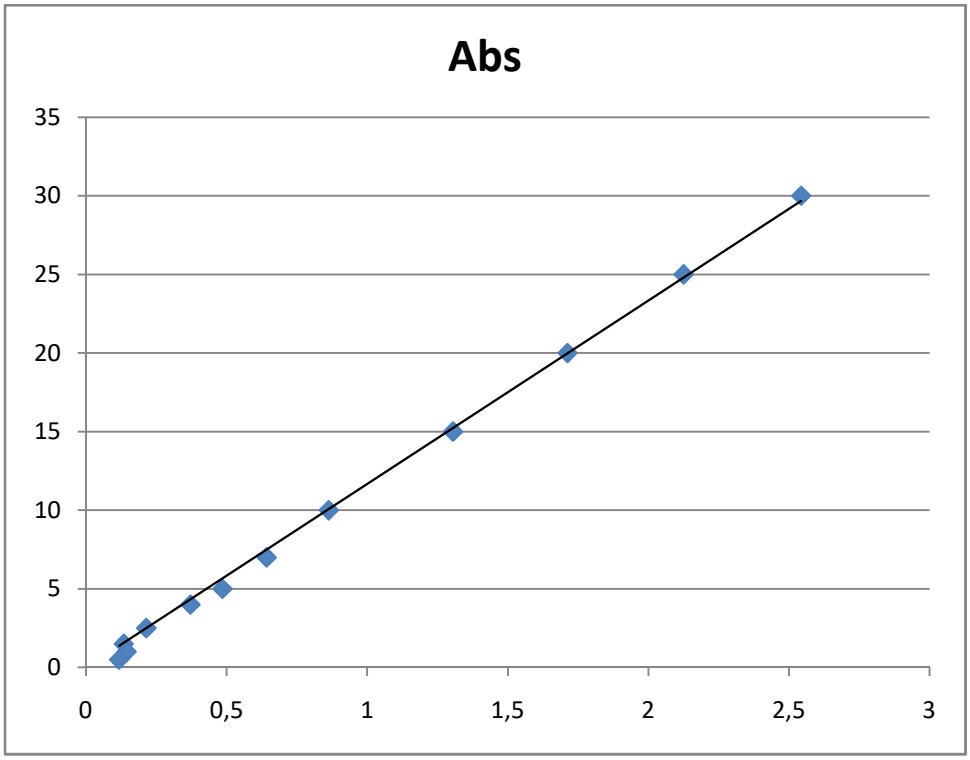


Figure III.6: Courbe d'étalonnage de la fuchsine basique**.**

IV.6 Etude de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer la cinétique d'adsorption des colorants par les adsorbantsileya 3 expérience, qui ont été réalisé selon l'organigramme suivant figure III.4 :

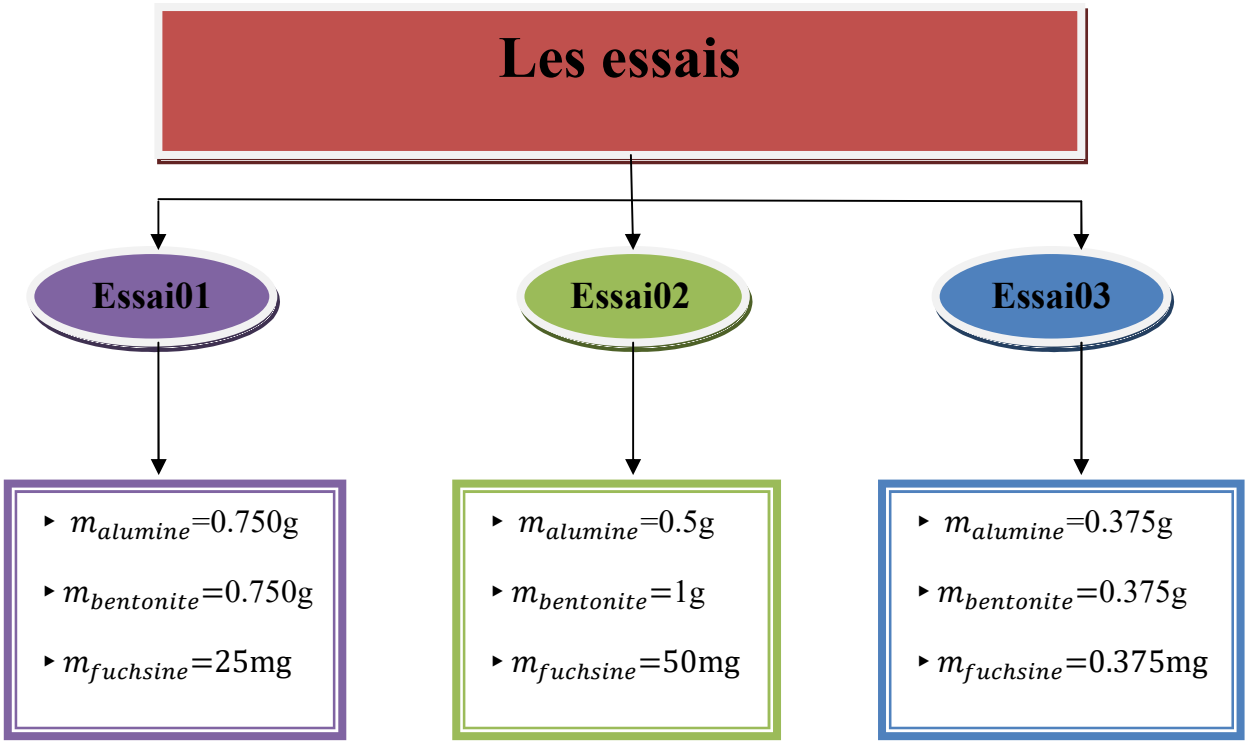


Figure III.4 : organigramme des essais.

Les expériences sont faite par les conditions résumé sur l'organigramme précédent, les enchantions sont mises en contacte pendant une heure et 30 minutes, au cours de cetemps des prélèvements vont être effectués àdes intervalles de temps afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelleen colorant dans solution au cours du temps. On les a dosés à l'aide d'un spectrophotomètreUV-visible à une longueur d'onde λ_{max} déjà déterminée précédemment. Lespectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous apermis de déduire sa concentration et ainsi de déterminer la quantité de colorant fixée pargramme d'adsorbant par la relation suivante :

$$qt = (C_0\text{-}C_t).\,\mathrm{V/m}$$

q_t : la quantité fixée de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) au temps t.

C_0 : la concentration initiale en colorant (mg/l).

C_t : la concentration en colorant au cours du temps (mg/l).

V : volume de la solution utilisée (l).

m : la masse de absorbant utilisé (g).

Chapitre IV : résultats et discussion.

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrit tous les résultats et discussions obtenue lors de ce travail expérimental, où nous allons présenter les cinétiques d'adsorption d'un colorant très utilisé dans l'industrie, que ce soit chimique ou pharmaceutique, c'est la fuchsine basique. Le support choisi pour faire ces cinétiques est un mélange entre la bentonite et l'alumine activée. Ce mélange a été étudié dans le but d'augmenter l'efficacité de la bentonite et de créer de nouveaux sites actifs permettant d'adsorber les polluants organiques. De ce fait, une modélisation de la cinétique d'adsorption a été de même étudie pour trouver le modèle qui d'écrit les résultats expérimentaux.

IV.2.La Courbe d'étalonnage

Pour déterminer l'absorbance il faut d'abord il faut déterminer la longueur d'onde maximal de l'échantillon, le tableau IV.1 suivant représente la longueur d'onde de la fuchsine basique ainsi que s'a formole chimique.

Tableau IV.1 : la valeur λ_{max} de l'adsorbat.

L'adsorbat	λ_{max} (nm)	**la formule**
Fuchsine	544	$C_{20}H_{20}ClN_3$

IV.3. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant

Cette étude a été faite sur le mélange bentonite- alumine activée avec une prportion de (50%, 50%). Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : résultats de caractérisation physico-chimiques d'adsorbant.

Caractérisation physico-chimiques	**Les résultats**
Humidité H(%)	1.6(%)
Masse volumique apparente	0.943(g/ml)
Masse volumique réelle	1.457(g/ml)
Surface spécifique par unité de volume	0.028 (m^2/m^3)
Surface spécifique par unité de masse	100 ,99 (m^2/g)
pH	8.66
pH de point de charge zéro	8

IV.4.Détermination de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc}ou ph du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de ph pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes et le pH final est alors déterminé.

Nous avant porte sur un graphe ph = f (pH_i) où ph = (pH_f-pH_i), l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

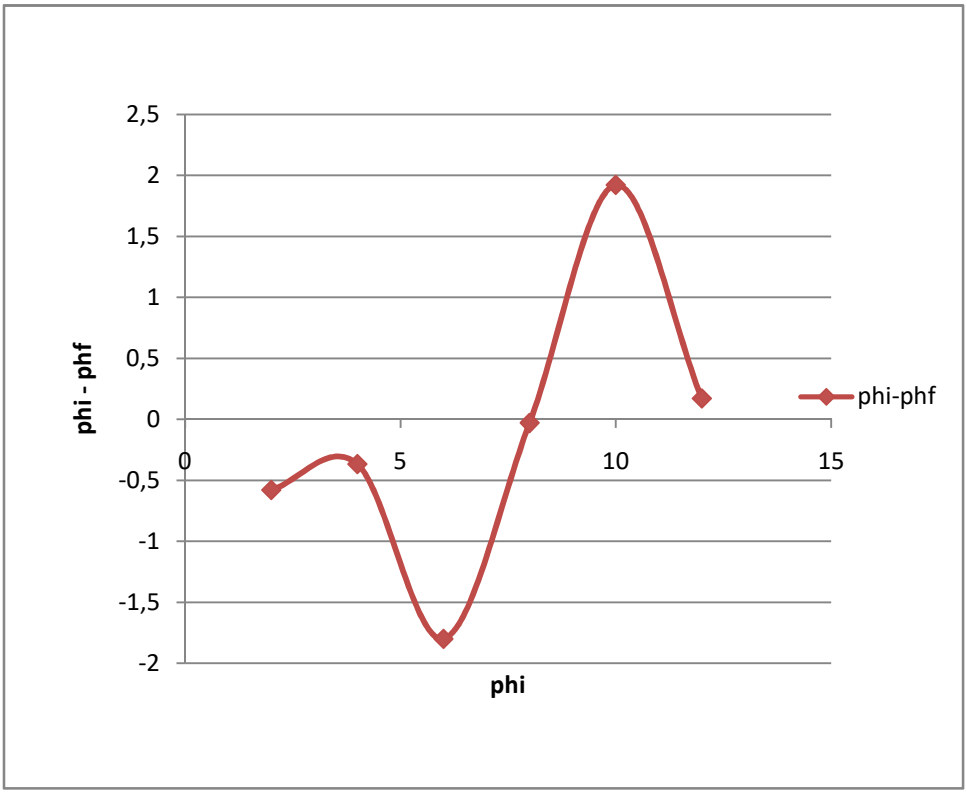


Figure IV.1 : Représentation de la courbe.

Si le pH de la solution est inferieur au pH_{pzc}, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H_+ de la solution, $Ad \xrightarrow{pH<pH_{pzc}} Ad^+$, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement.

Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc}les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH_- de la solution $Ad \xrightarrow{pH>pH_{pzc}} Ad^-$donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des

colorantscationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbantet la charge positive de colorant) **[53]**.

Nous avons observé à partir de la (**Figure IV.1)** que le point de charge nullepH_{pzc} =8 donc pH> pH_{pzc} donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement.

IV.5.Caractérisation spectroscopie infrarouge (IRTF)

La caractérisation par spectroscopie FTIR du mélage (bentonite + alumine) en poudre avant et après l'adsorption a été réalisé dans le laboratoire d'analyses physico-chimique du hall technologie, les spectres IR obtenu sont représentés sur les figures (IV.2 ; IV.3 ; IV.4 ;IV.5)

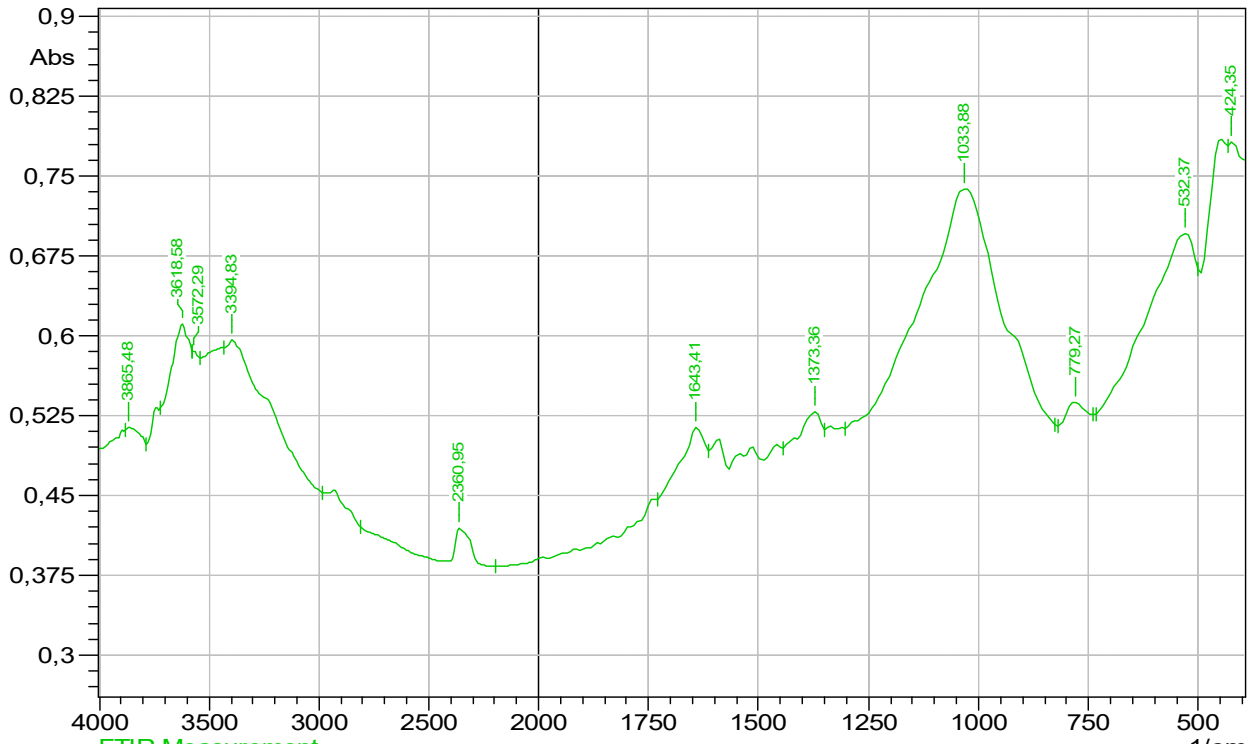


Figure IV.2 : spectre IRTF du mélange bentonite -alumine (0.750g ; 0.750g)avant l'adsorption

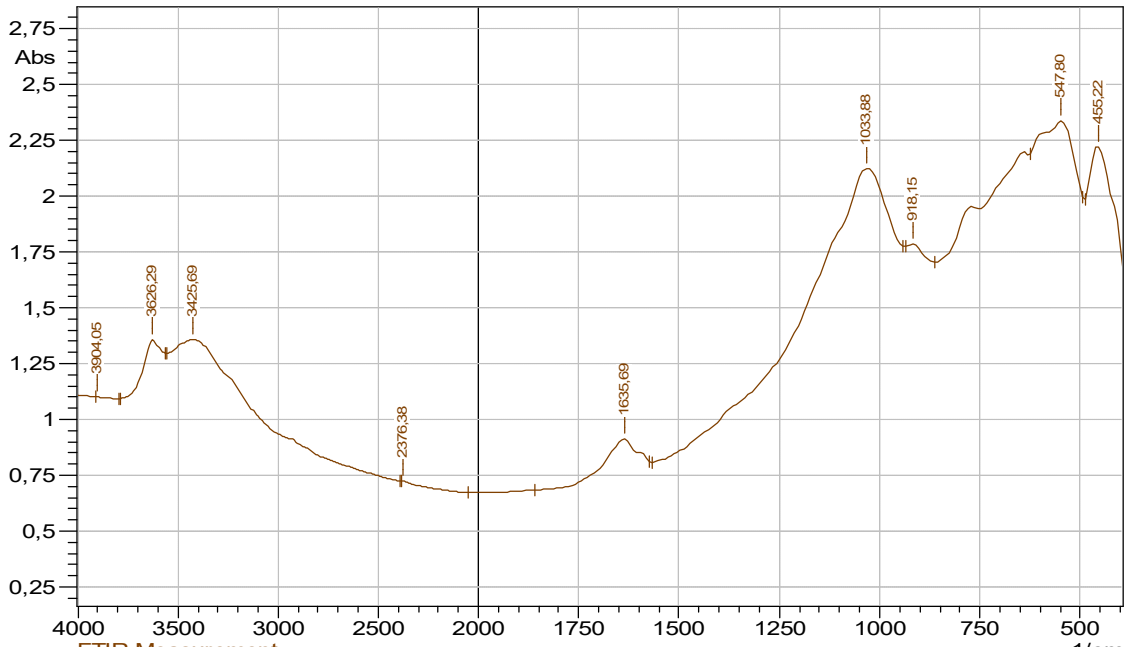


Figure IV.3: Spectre FTIR du mélange bentonite -alumine (50%, 50%) après adsorption

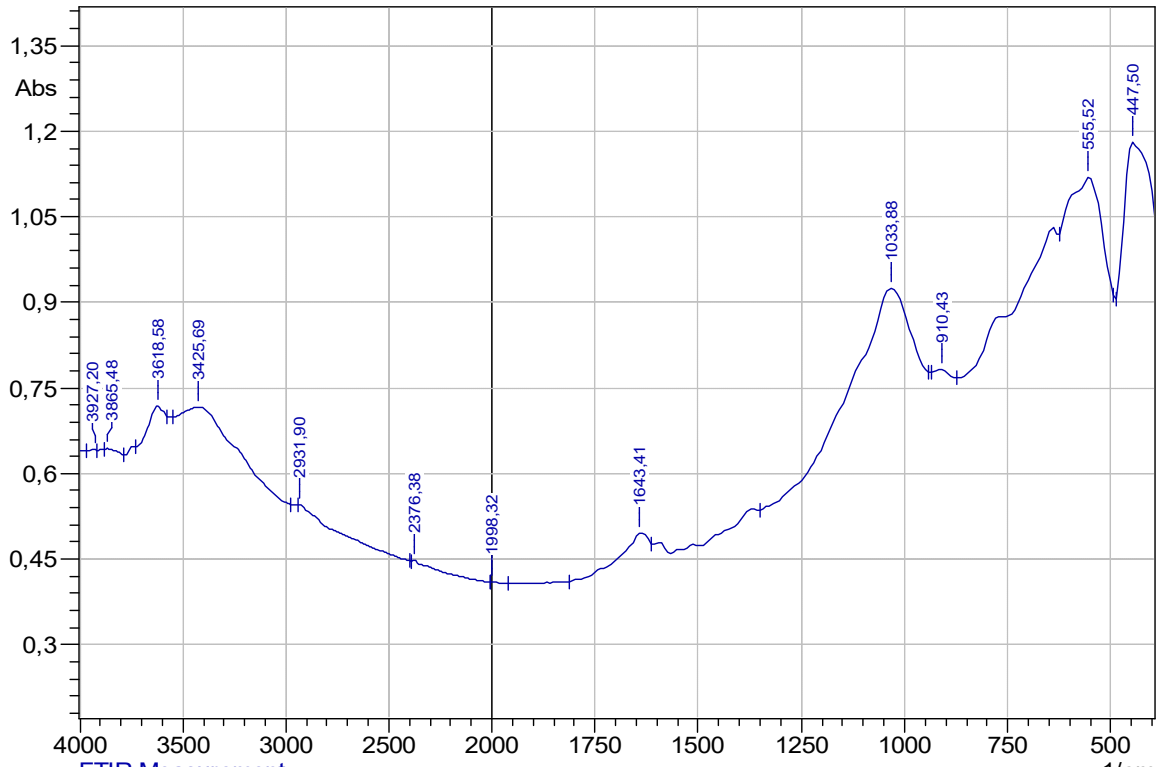


Figure IV.4: Spectre FTIR du mélange bentonite -alumine (0.5g ; 1g) après adsorption

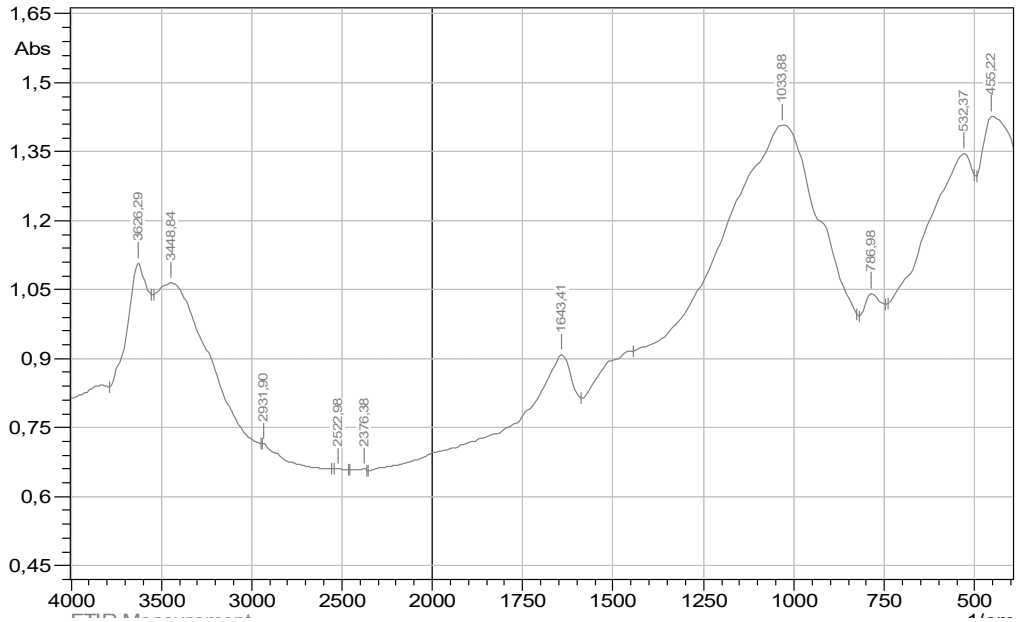


Figure IV.5: Spectre FTIR du mélange bentonite -alumine (0.375g ; 0.375g) après adsorption

Nous résumons les résultats des figures (IV.5, IV.6, IV.7) qui présentent les différentes liaisons chimiques existant sur la surface des matériaux dans le tableau (IV.3). L'analyse de ces résultats permet de nous familiariser au comportement de notre support avant et après adsorption.

Tableau IV.3 : Résultats des spectres IR avant et après l'adsorption.

Les pics	**Liaison**	**Avant**	**Apres**	**Remarque**
3618.58	Liaison O-H libre	Oui	Oui	Diminué
3448.84	N-H amine	Non	Oui	Apparence de
2360.95	Triple liaison des nitriles	Oui	Non	Disparition
1643.41	Liaison N-H des amines primaire	Oui	Oui	Diminué
1373.36	$C_{tét}$-H (CH_3)	Oui	Non	Disparition
1033.88	$C_{tét} - C_{tét}$	Oui	Oui	Diminué
918.15	C-C	Non	Oui	Apparence de
779.27	C-CL	Oui	Non	Disparition
555.32	C-Br	Non	Oui	Apparence de
532.37	C-Br	Oui	Non	Disparition

Les spectres d'Infra rouges après adsorption représenté sur les figures IV.3 ; IV.4 ;IV.5) ont la même représentation globale, avec des intensités différentes, selon les pourcentages utilisés de la bentonite. Pour cela, nous avons fait une seule comparaison entre les adsorbants avant et après adsorption. L'analyse de ces résultats montrent qu'il y a des liaisons qui se libère ou bien disparaitre après adsorption. A partir du tableau IV.3, nous pouvons extraire les constatations suivantes :

- ✓ Avant l'adsorption il y avait 3 pics (2360.95 de Liaison Triple liaison des nitriles etNombred'onde 2200-2400, 1373.36 de liaison $C_{tét}$-H (CH_3) etNombrer d'onde, 779.27 de liaison C-CletNombre d'onde 700-800) nous avons remarqué leur disparition après l'adsorption.
- ✓ Après l'adsorption, nous avons remarqué l'émergence de deux nouveaux pics représentés par (1643.410 de liaison N-H des amines primaireet une bande entre1550 et 1650, 918.15de liaison C-C desNombrer d'onde 600-1400).

IV.6.Etude de la cinétique d'adsorption

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

Les résultats de cette cinétique d'adsorption pour les trois proportions bentonite-alumine activé, des essais 1, 2 et 3 sont représentés sur les figures (IV.6 ; IV.7) ; IV.8) respectivement

ESSAI N°1

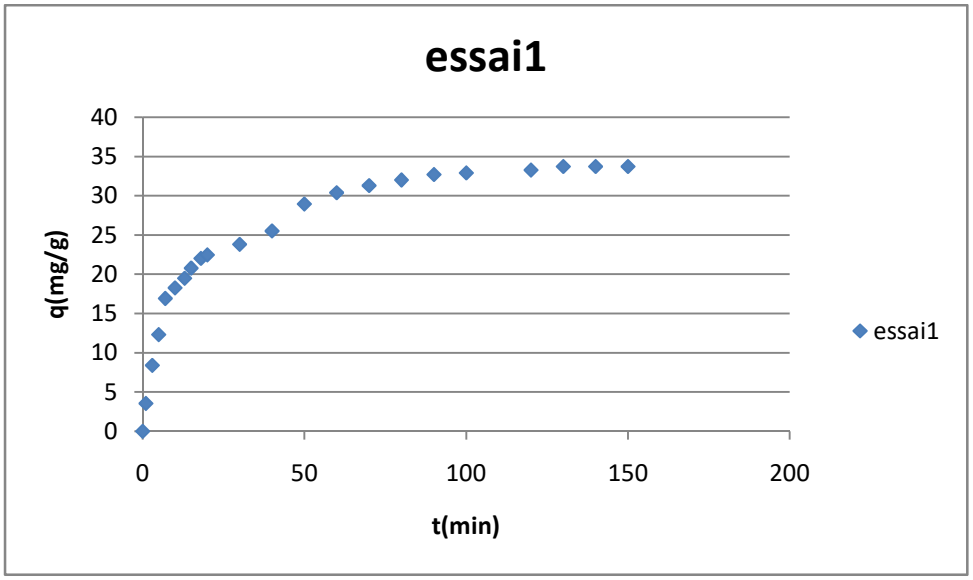


Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur le mélange bentonite-alumine de l'essai 1.

D'après la courbe représentant la quantité adsorbé au cours du temps, nous avons observéune augmentation rapide dans les première minute, cela montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus, elle devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre finalement l'équilibre, les essais de la cinétique d'adsorption a été mené pendant 120 (min), c'est le temps d'équilibre.

La courbe cinétique d'adsorption est répartie en trois parties :

- ✓ La première partie entre (0 min et 25 min), durant cet intervalle, une augmentation très rapide de la quantité adsorbée entre (0(mg/g) ,23(mg/g)).

La fixation rapide est expliquée par la grande affinité du mélange (bentonite, alumine) à la rétention de Fuchsine, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de l'adsorbant et par le nombre important de sites libres.

- ✓ La deuxième partie entre (25 (min) et 120(min)), durant cet intervalle, la quantité adsorbée augmente entre (23(mg/g) ,32(mg/g)), plus lente. Nous pouvons dire que la majorité des sites sont occupés.
- ✓ La troisième partie pour(t>120(min), il n'est plus de variation des quantité adsorbé en fonction du temps, ce qui montre que l'équilibre est atteint avec une quantité adsorbé maximale (qe=33.711 (mg/g)).

ESSAI N°2

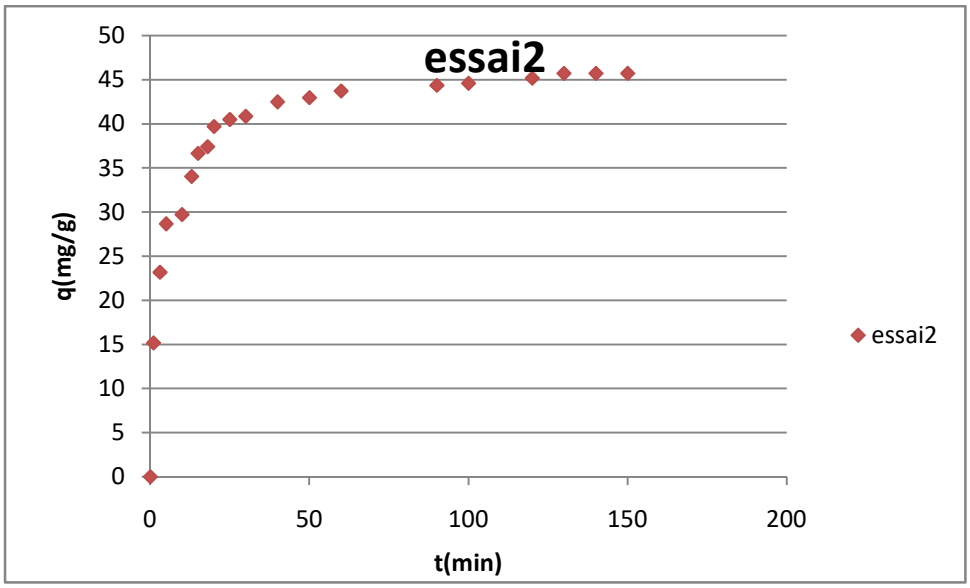


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de la Fuchsine sur le mélange bentonite-charbon de l'essai N°2.

De même, dans ce cas nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec les temps, mais la quantité adsorbée se change

La courbe cinétique d'adsorption est répartie en trois parties :

- ✓ La première partie entre, (0min et 8 min)), durant cet intervalle, une augmentation très rapide de la quantité adsorbéeatteint 30(mg/g)). La fixation rapide s'explique par la grande affinité du mélange bentonite-alumine à la rétention de la fuchsine, ce qui peut etre expliqué par le nombre important de sites libres.
- ✓ La deuxième partie entre, (8min et 120min), durant cet intervalle, cette étape est beaucoup plus lente et n'évolue presque plus aux cours du temps et la quantité adsorbe augmenté entre (30(mg/g) ,45.710(mg/g)). Nous pouvons dire que tous les sites sont occupés.
- ✓ La troisième partie pour t>120(min)) l'état d'équilibre est atteinte et la quantité adsorbe et d'équilibre pour (qe=45.710 (mg/g)).

ESSAI N°3

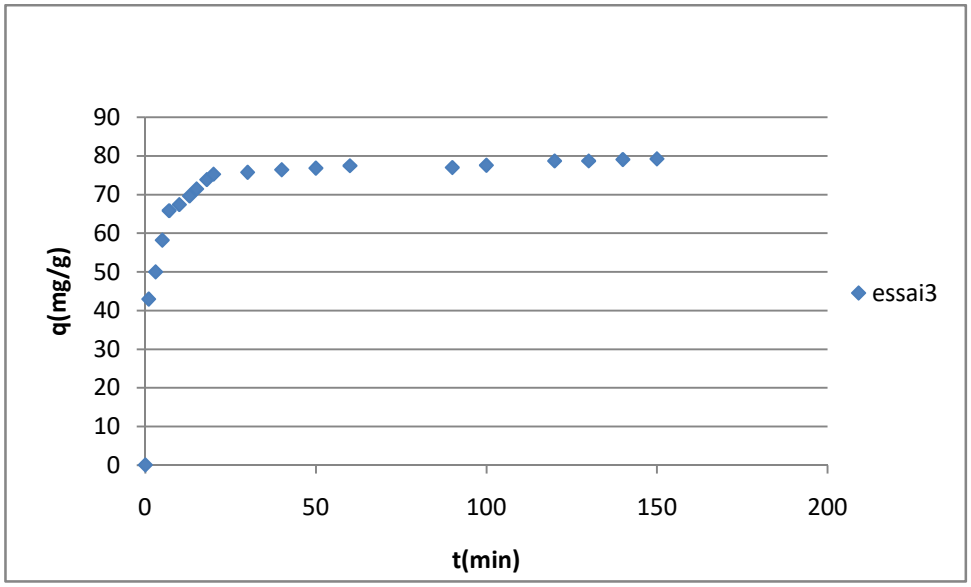


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de Fuchsine sur le mélange bentonite-alumine de l'essai N°3

nous remarquons d'après ce graphe que les quantités adsorbées augmente avec le temps, mais la quantité adsorbée augmente considérablement.

La courbe cinétique d'adsorption est répartie en trois parties :

- ✓ La première partie entre, (0min et 7min)), durant cet intervalle, une augmentation très rapide de la quantité adsorbé en (0(mg/g), 65(mg/g)) en fonction du temps. La fixation rapide s'explique par la grande affinité du mélange (bentonite, alumine) à la rétention de Fuchsine, par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de l'adsorbant et par le nombre important de sites libres.
- ✓ La deuxième partie entre, (7min et 120min), durant cet intervalle, cette étape est beaucoup plus lente et n'évolue presque plus aux cours du temps et la quantité adsorbéeaugmente entre (65(mg/g) ,79.087(mg/g)). Nous pouvons dire que tous les sites sont occupés.
- ✓ La troisième partie pour t>100(min)) l'état d'équilibre est atteint et la quantité adsorbe et d'équilibre pour (qe=79.087(mg/g)).Cette stabilité s'expliqué par la saturation des centres actifs à la surface de l'adsorbant lors de l'atteinte de l'état d'équilibre, ce qui ne permet pas l'adsorption d'une quantité supplémentaire d'adsorbant.

Grâce à l'analyse précédente, nousconcluons que lorsque la quantité d'absorbant augmentela quantité d'absorption augmente, avec le même temps d'équilibre.

IV.7.Modèle globale d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, qui sont représentées par des modèles mathématiques, tel que le modèle de diffusion de film, le modèle de diffusion dans les particules et le modèle de réaction chimique. La représentation de modèle choisi (voir chapitre II).Se représenté sur les figures (IV.9, IV.10, IV.11).

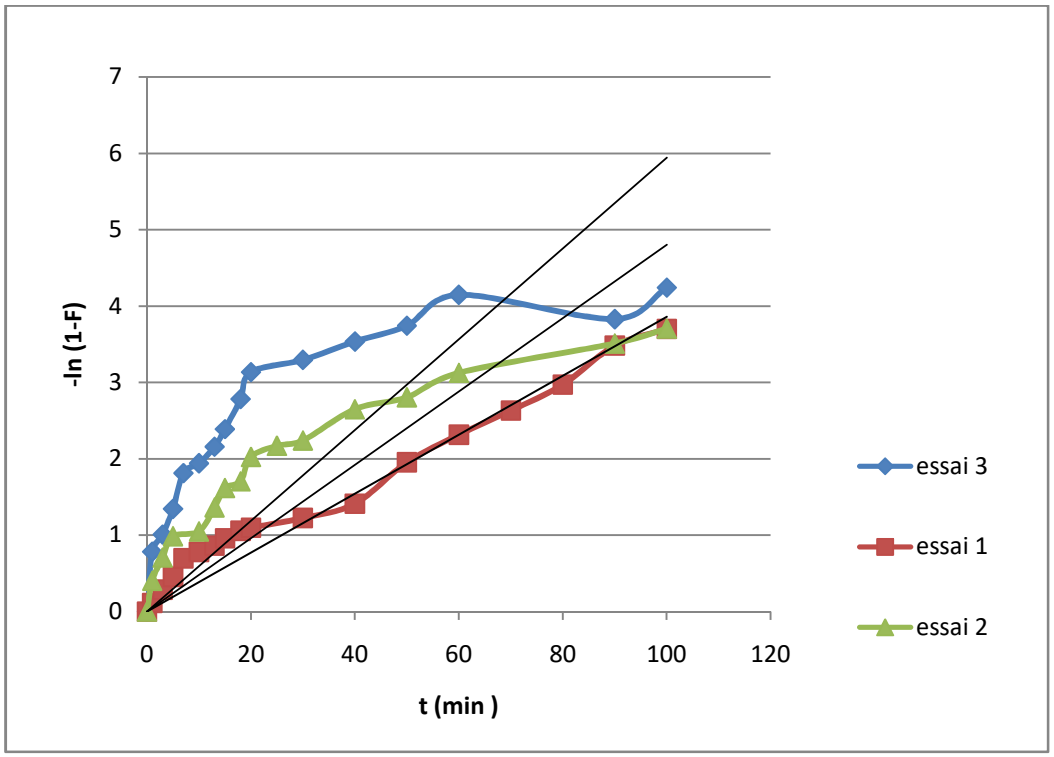


Figure IV.9 : Modèles de diffusion de fuchsine dans le film du mélange bentonite-alumine pour les 3 essais.

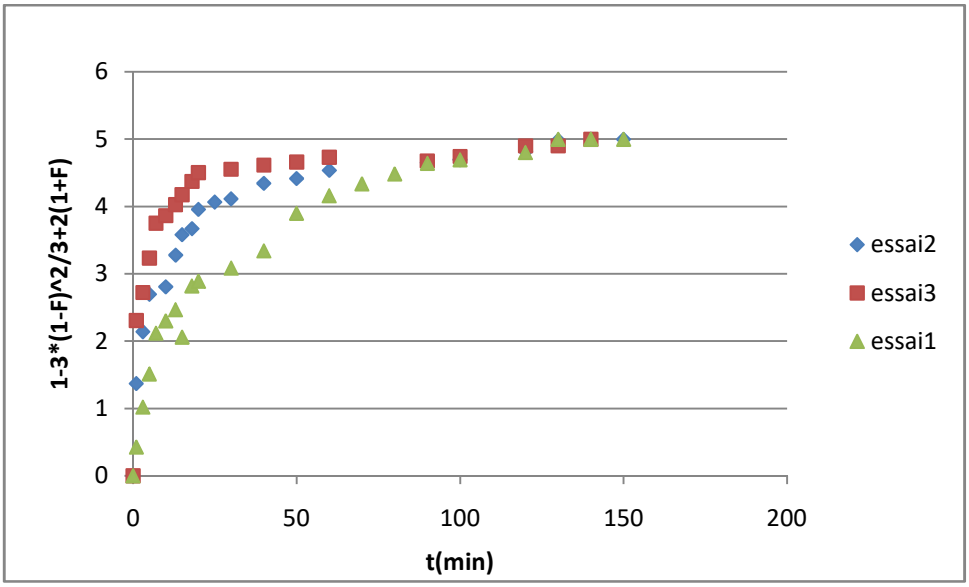


Figure IV.10: modèle de diffusion dans les particules du mélange bentonite-alumine pour les 3 essais.

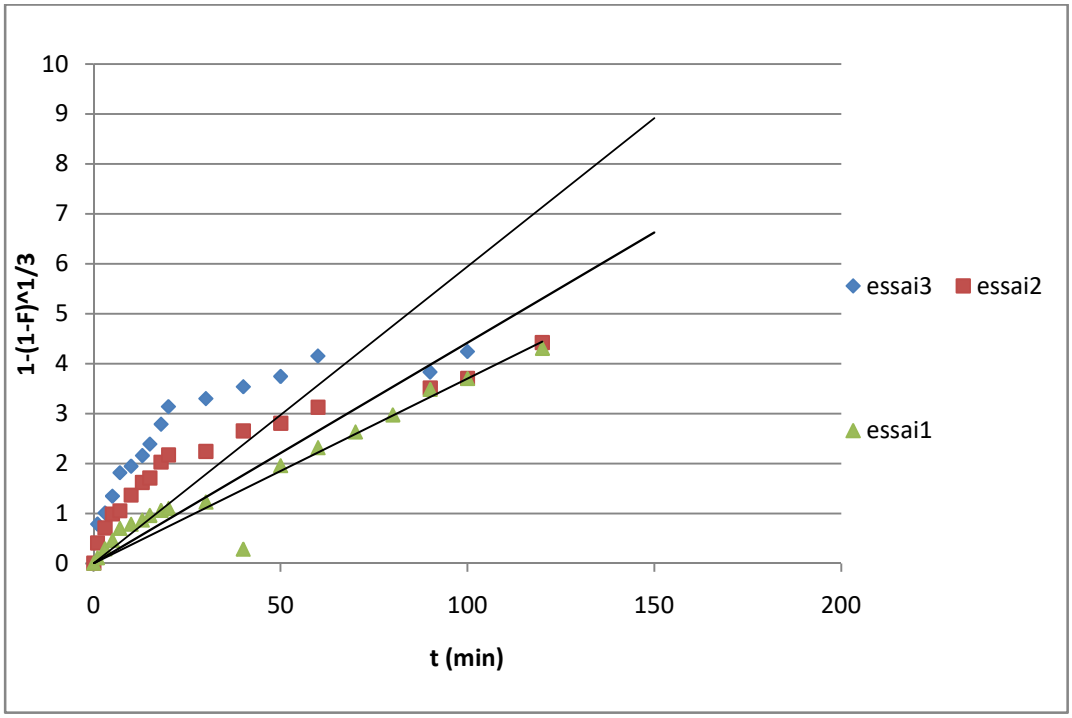


Figure IV.11: modèle de réaction chimique du mélange bentonite-alumine pour les 3 essais.

Les figures (IV.9, IV.10, IV.11) représentent les courbes de l'évolution de chaque modèle en fonction du temps. Nous remarquons que les trois courbes ont des pentes positives avec des valeurs variables. Ce qui signifie que le processus globale d'adsorption est décrit l'un des modèles étudiés. Les paramètres des modèles regroupés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.4:valeurs des modèles de diffusion de film, des particules, de réaction chimique.

	Le modèle de diffusion dans le film		Le modèle de diffusion des particules		Le modèle de réaction chimique		Quantité adsorbée à l'équilibre
	kf ($\boldsymbol{min^{-1}}$)	R^2	Kp ($\mathbf{min^{-1}}$)	R^2	kc ($\mathbf{min^{-1}}$)	R^2	q_e (mg/g)
Essai N°01	0,0369	0.953	0,0079	0.181	0.0070	0.918	33,7114
Essai N°02	0,0560	0.520	0,0079	0.36	0.01214	0.526	45,7103
Essai N°03	0,0710	0.07	0,0155	0.36	0.01425	0.07	79,0873

Les résultats obtenus ont montré que la diffusion dans le film est plus rapide que la diffusion interne et la réaction chimique, et donc, ces deux peuvent être négligés devant la diffusion dans le filmet cela a été confirmé par les résultats de R^2.

IV.8.Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, nous avons considéré des modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux, plusieurs modèles comme le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de deuxième ordre sont appliqués dans le but de décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les poresde l'adsorbant.

Les constantes de vitesse d'adsorption de Fuchsine sur la mélange bentonite et l'alumine pour le pseudo premier ordre et seconde ordre sont déterminées graphiquement à partir des équations cinétiques.

IV.8.1.Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre représente la courbe change log (qe –qt) en termes de temps t (min), les figures (IV.12), (IV.13) et (IV.14) mettent en évidence les résultats de l'application demodèle cinétique du pseudo-premier ordre.

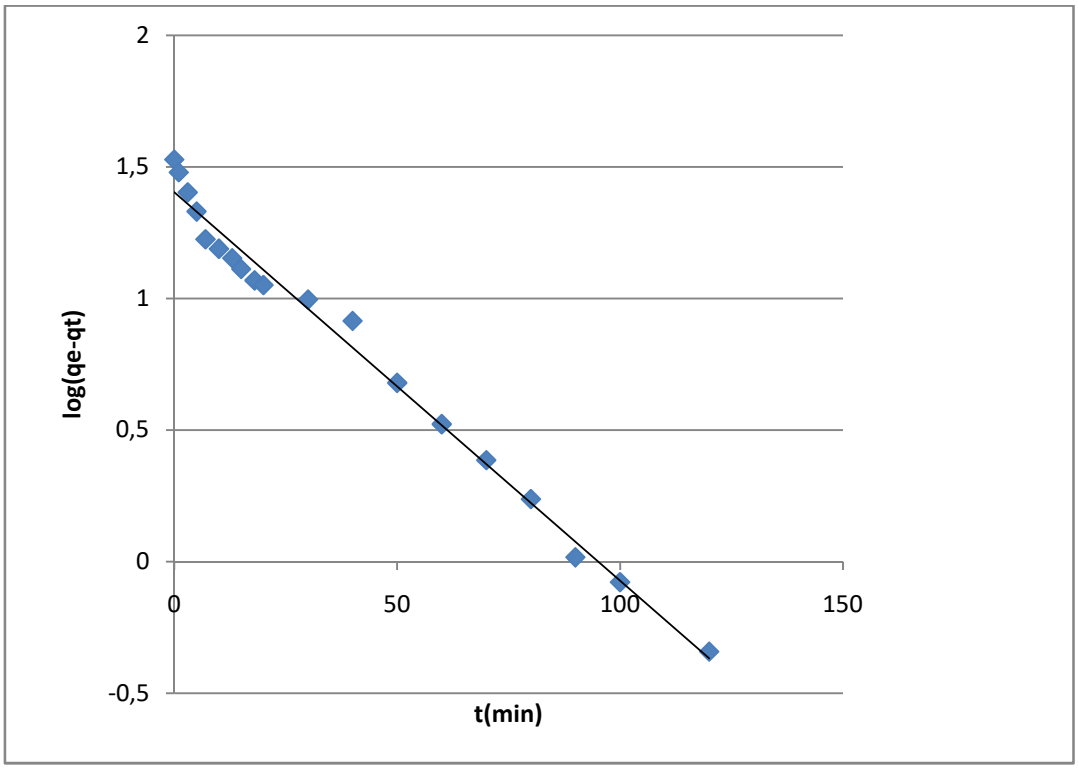


Figure IV.12: modèle cinétique dupseudo-premier ordre **(**essai N°1)

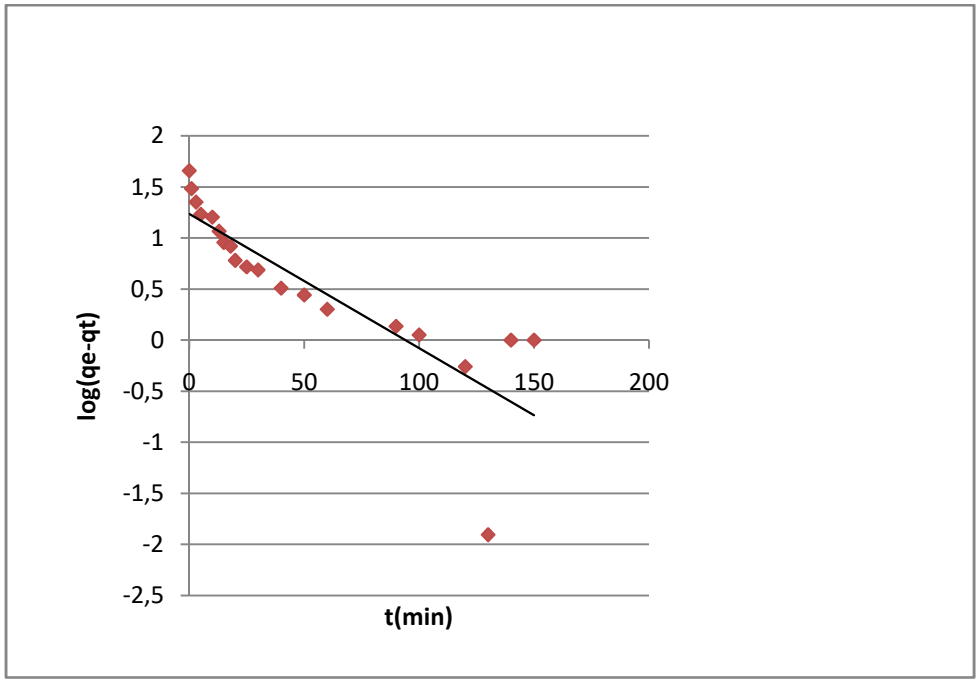


Figure IV.13 : modèle cinétique dupseudo-premier ordre **(**essai N°2)

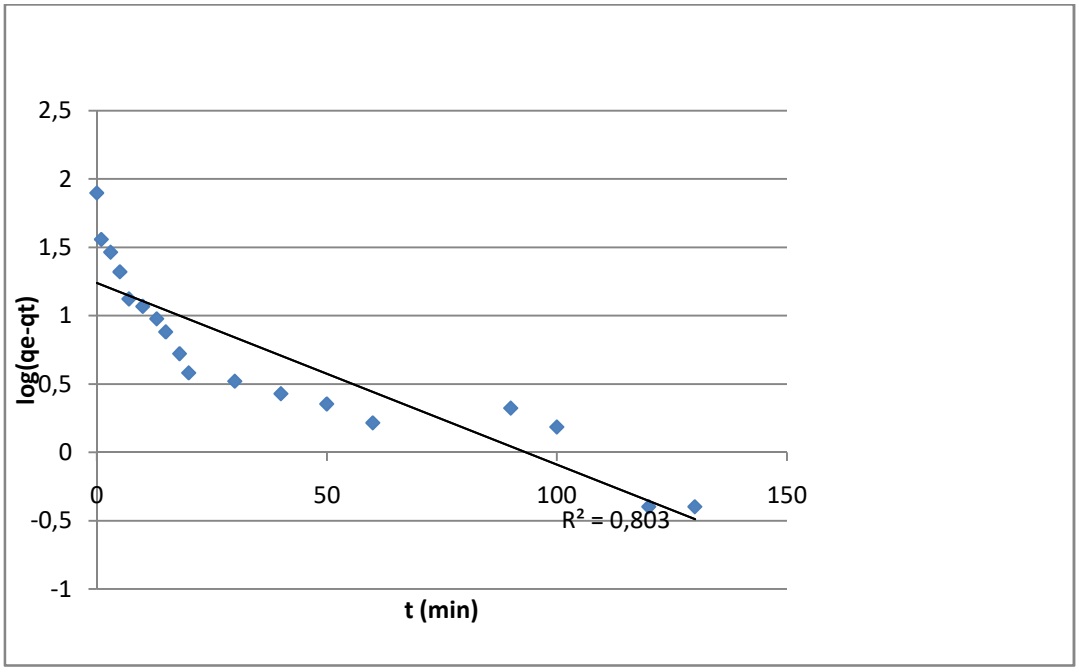


Figure IV.14 : modèle cinétique dupseudo-premier ordre **(**essai N°3)

D'après ces **figures,** on observe que : les courbes du pseudo premier ordre de l'adsorption de la fuchsine sur le mélange bentonite-alumine ne sont pas linéaires, ce qui montre que l'équation de Lagergren n'est pas applicable pour l'adsorption.

IV.8.2.Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre

Le modèlecinétique du pseudo-deuxième ordre représente la courbe change t/qt en termes de tempst (min), Les figures (IV.15), (IV.16) et (IV.17) mettent en évidence les résultats de l'application de modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

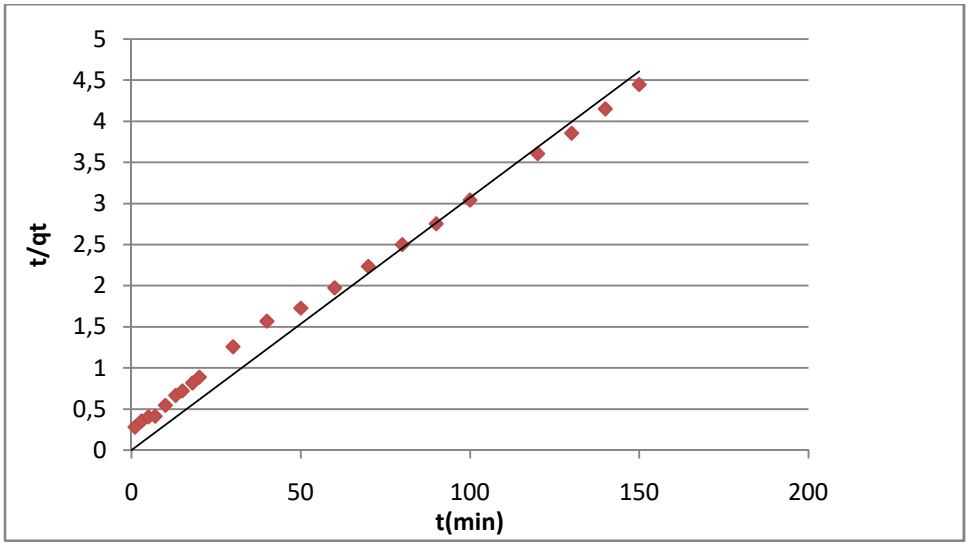


Figure IV.15: modèle cinétique dupseudo-deuxième ordre (essai N°1)

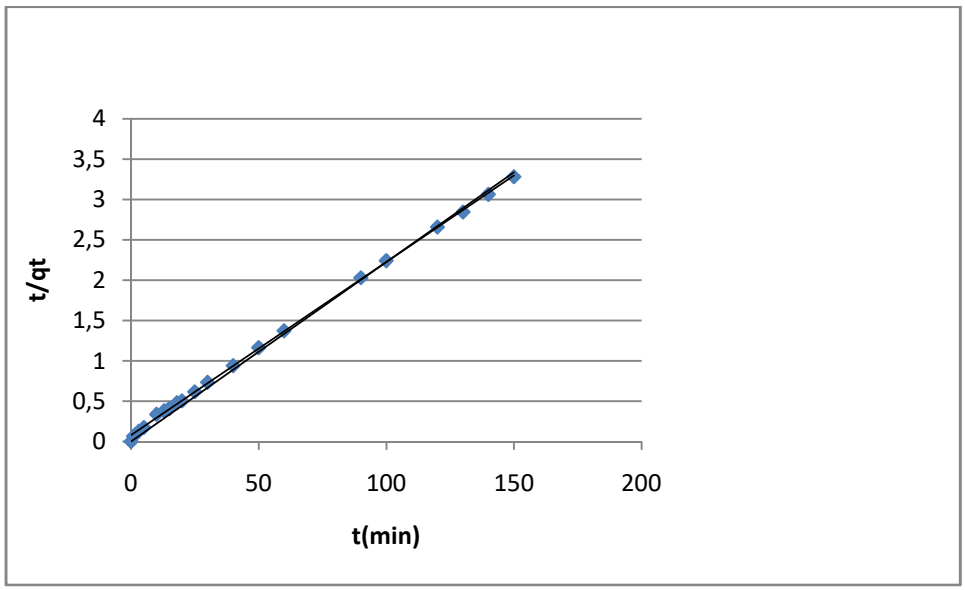


Figure IV.16: modèle cinétique dupseudo-deuxième ordre (essai N°2)

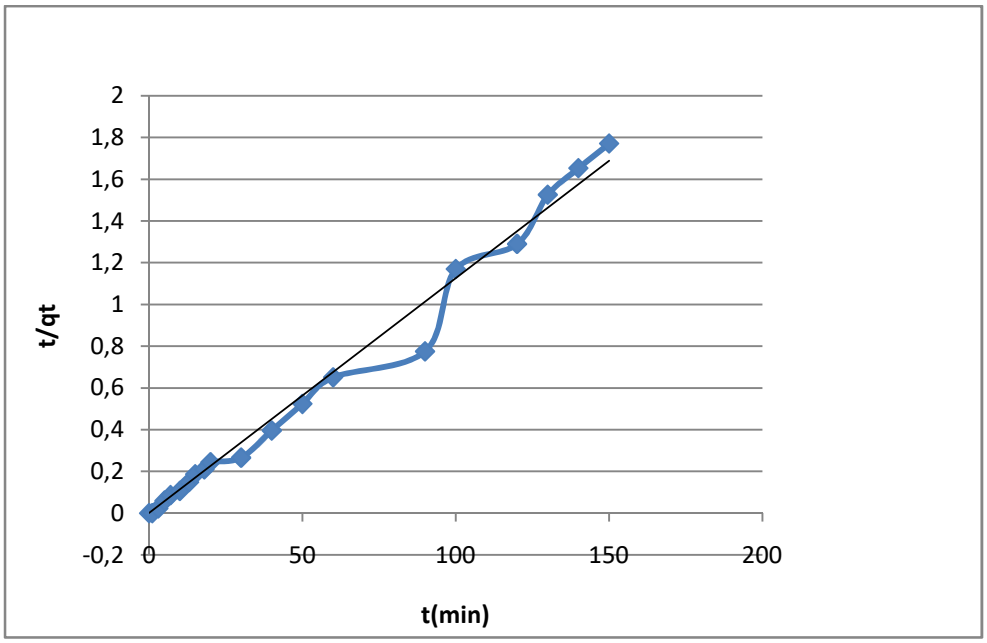


Figure IV.17 : modèle cinétique dupseudo-deuxième ordre **(**essai N°3)

la lecture de ces courbes nous permet de tirer les constations suivantes, il est clair que l'équation de Lagergren du pseudo-premier ordre n'est pas applicable pour l'adsorption de Fuchsine sur bentonite et l'alumine. Par contre la courbe du pseudo-second ordre montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variationlinéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre.

Les paramètres des deux modèles cinétiques sont regroupés dans le tableau III.5. **Tableau III.5 :** Paramètres des modèles d'adsorption du pseudo premier ordre et deuxième ordre de Fuchsine sur la bentonite et l'alumine.

	Pseudo premier ordre			**Pseudo second ordre**		
Fuchsine	K1 (mg/g.min)	R^2	q_e (mg/g)	K2 (min-1)	R^2	q_e (mg/g)
Essai N°1	0.0369	0.691	33.7414	0.00021	0.974	33.7414
Essai N°2	0.0561	0.713	45.7103	0.00012	0.996	45.7103
Essai N°3	0.0653	0.47	79.0873	0.00014	0.986	79.0873

Du tableau (IV.5), il ressort que l'ordre de la réaction du pseudo-second ordre s'applique bien dans le cas de systèmes adsorbant/adsorbat étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2. Les vitesses d'adsorption restent comparables pour le colorant étudié.

IV.8.3. Modèle d'Elovich

Elle peut être exprimée par **[38]**:

$$\frac{dq_t}{q_t} = \alpha \exp(-\beta q_t) \qquad \text{(IV. 1)}$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β: la constante de désorption (g/mg). Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha\beta$ t≫1et queq_t =0 à t= 0, donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} lnt \qquad \text{(IV. 2)}$$

On trace q_t= f (ln t) on peut déterminer les valeurs de α et β

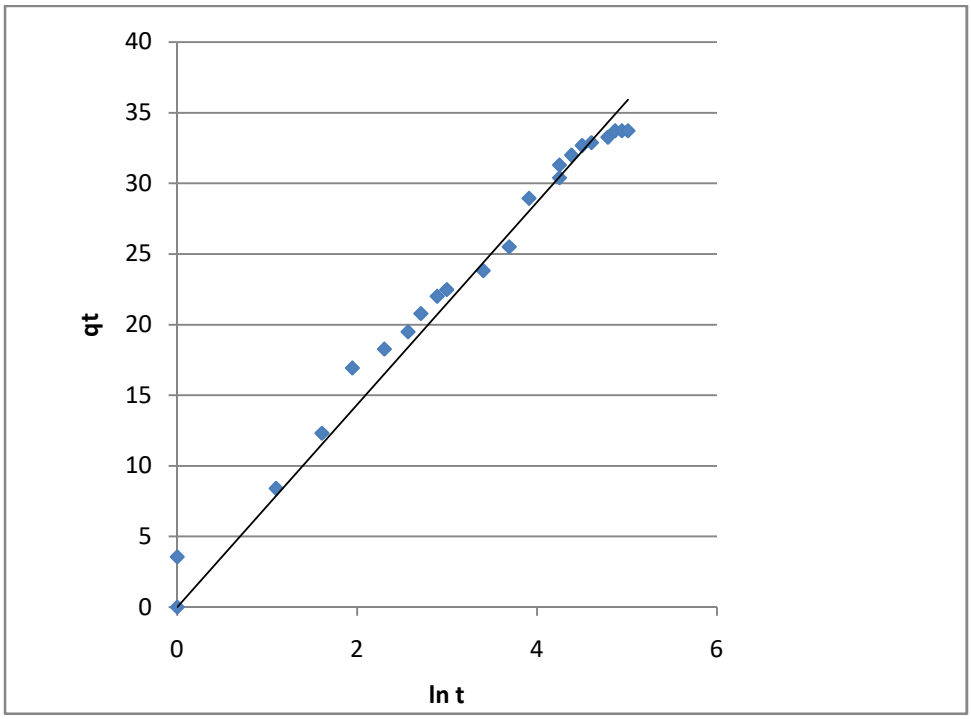


Figure IV.18: modèle cinétique **d'Elovich (**essai N°1)

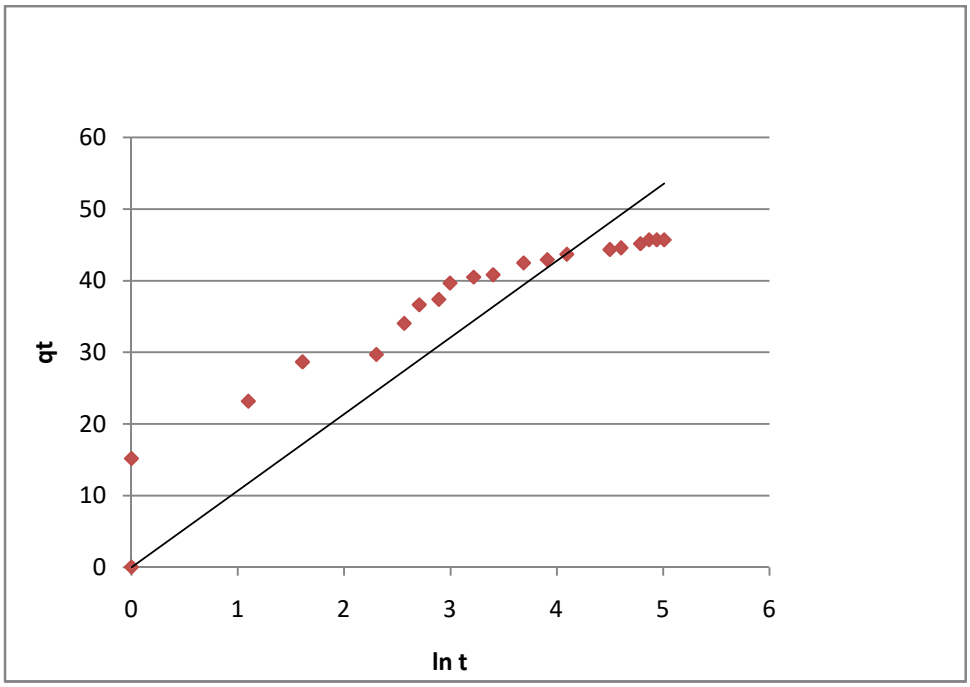


Figure IV.19: modèle cinétique **d'Elovich (**essai N°2)

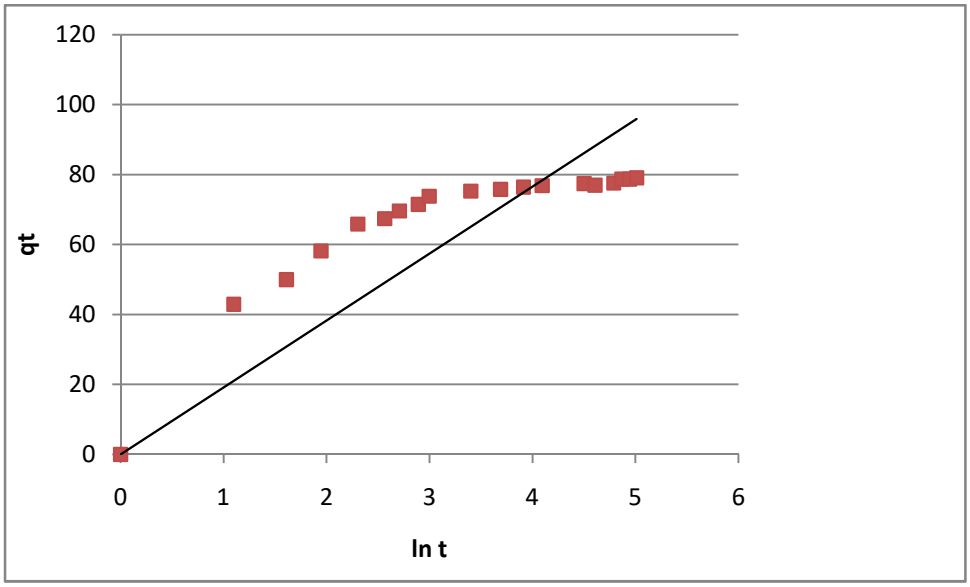


Figure IV.20: modèle cinétique **d'Elovich (**essai N°3).

Les figures (IV.18, IV.19, IV.20) représentent la courbe modèle cinétiqued'Elovich la quantitéabsorbée en fonction de (Ln t). Nous remarquons que les trois courbes ont des pentes positives avec des valeurs variables.

La détermination des pentes de ces figures ((IV.18), (IV.19), (IV.20)) permet de calculer les coefficients de diffusion pour chaque essai. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau (IV. 7).

Tableau IV.6 : résultat des la vitesse initiale d'adsorption α et β la constante de désorption

	β(mg/g.min)	R^2	**α(g/mg)**	**qe (mg/g)**
Essai N°1	0.1395	0.979	7.166	33.7414
Essai N°2	0.0936	0.626	10.68	45.7103
Essai N°3	0.0522	0.358	19.13	79.0873

Les résultats obtenus donsle tableau (IV.6) ont montré que la vitesse initiale d'adsorption $\alpha > \beta$ la constante de désorption.

Nous concluons que le taux d'adsorption initial α augmente avec l'augmentation de la quantité absorbée qe.

Les résultats obtenus après l'application des différents modèles cinétique, ainsi que lesvaleurs des coefficients de corrélation (R^2), nous permette de faire les constations suivante :

Le modèle du pseudo second d'ordre >modèle d'Elovich>modèle de diffusion dans le film >modèle de réaction chimique >modèle de diffusion des particules > modèle du pseudo première ordre. Ces résultatssuggèreque l'adsorbat passe de la solution vers le film et que la surface de l'adsorbant est hétérogène, ains que le modèle de pseudo second ordre est le modèle le plus représentatif des résultats expérimentaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environnementale ment rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte, gestion durable l'environnement, d'une part parce qu'elle prétend dépolluer des eaux contaminées et d'autre part parce qu'elle permet de valoriser un matériau abondamment disponible dans notre pays.

L'objectif principal de cette étude est de tester la capacité et l'efficacité du mélange bentonite etl'alumine afin de décontaminer les eaux usées chargées de fuchsine par cette technique d'adsorption.

- Une caractérisation physicochimique et structurale a permisde connaitre la structure externe de notre adsorbant. En effet, la spectroscopie infra-rouge a mis en évidence les groupements chimiques responsables en grande partie de l'adsorption. La mesure de la surface spécifique a donnéla valeur 100 m²/g .Le point de charge nullepH_{pzc} =8 et pH=8.66 donc pH> pH_{pzc} donc la surface externe de notre adsorbant est chargé négativement.

L'essai d'adsorption de la fuchsine a été réalisé en mode batch. Les résultats obtenusa montré l'effet d'une modification d'une argile algérienne par l'alumine pour épurer les eaux contaminées par des polluants pharmaceutiques.

L'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption de la fuchsine sur le mélange bentonite-aluminate permette Tirer plusieurs conclusions sur les mécanismes qui gouvernent potentiellement la cinétique de sorption :

- La cinétique d'adsorption confirme que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps après le contacte pour atteint un temps d'équilibres(t> 100 (min))
- L'étude de la diffusion globale montre que la cinétique de réaction contrôle la vitesse globale du processus et la diffusion contrôle la vitesse globale du processus.
- La comparaison des capacités de sorption obtenues par les transformées linéaires des modèles de Lagergren (pseudo premier ordre), de Ho, Mc Kay (pseudo deuxième ordre), et modèle d'Elovithe montre que le modèle de Mc, Kay donne un

meilleur ajustement desrésultats expérimentaux. Ainsi, la cinétique de sorption delafuchsine par la bentonite et l'alumine est de pseudo second ordre.

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de modification est très intéressant pour augmenter l'efficacité des matériaux naturel, ainsi qu'augmenté sa surface spécifique. Ces matériaux sont efficaces du pointde vue économique dans la dépollution des eaux chargés en colorants et produits pharmaceutiques. Aussi, dans l'avenir il serait intéressant de poursuivre cette étude et ce, pour chercher les proportions du mélange bentonite-alumine qui donne des meilleurs capacité d'adsorption, et pour étudie d'autres types de polluants.Aussi,de molécules organique difficilles à dégrader.

Références Bibliographiques

Référence Bibliographique

[1] :N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel. Thèse doctorat, Université Agadir, Maroc, 2008.

[2]:F.Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour traitement des rejets liquides de l'industrie textile, Thèse de doctorat, Université Marrakech, Maroc, 2008.

[3] :P. Pichat, Water Science and Technology, Volume 35, Issue 4, 1997, Pages 73-78.

[4] : BENALLAL R, DEBOUB F, étude expérimental de traitement des eaux usées riches en métaux lourds (Fe+2, Cu+2) par adsorption solide-liquide en mode batch, mémoire de master en génie des procédés, université de Médéa, 2014.

[5]: Wen L-S, Santschi P, Gill G, et al. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. Marine Chemistry. 1999;63:185–212

[6]:Yang M, Sañudo-Wilhelmy SA. Cadmium and manganese distributions in the Hudson River estuary: interannual and seasonal variability. Earth and Planetary Science Letters. 1998;160:403–418

[7] : EUGEN, H. procédée électriques de mesure et de traitement des polluants, rus Lavoisier, (2002).

[8] : BOUZAINI M, L'eau de la pénurie maladie. Ed. I BN-KHALDOUN, Oran, p59.

[9]:Bringmann, G., and R. Kuhn. The toxic effects of waste water on aquatic bacteria, algae.

[10] : TRABELSI R, ZAIRI M, SMIDI H, BEN DHIA H, salinisation des nappes costières, cas de la nappe nord du sahel de Sfax, Tunisie, comptes rendus Géosciences, Vol.337, (5), 515-524. (2005). and smallcrustaceans. Gesundh.-Ing. 80: 115-120. 1959.64(2000).

[11] : GUNAR, F.NODBERG.BRUCE, A. NODBERF F, W.FRIBERG L. handbook on the toxicologie of métal.3eme édition. Academic Press, 1042 p (2007).

[12]:Bringmann, G., and R. Kuhn. The toxic effects of waste water on aquatic bacteria, algae and smallcrustaceans. Gesundh.-Ing. 80: 115-120. 1959

[13]: Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.

[14] : Pesson p**, (**1976).pollution des eaux continentales, Édition bordas, paris p 285.

[15] : Association Santé Environnement France. Pollution de l'eau : Origines et impacts. 7p (2010).

[16]: ROBERT A. CHARVAT Charvat and Associates, Inc. Cleveland, Ohio : colo ring of plastics, 2004.

[17]:FRANCISCO DELGADO-VARGAS, OCTAVIO PAREDES-LOPEZ: Natural colorants for Food and Nutraceutical Uses, 2003.

[18] :REFFES ABDELBAKI. Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylene) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. Thèse de doctorat en génie de l'environnement, Université de Costantine (2010).

[19]:J.Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, 1987, pp 5.

[20]: Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters. Journal of Hazardous Materials, *147*(1-2), 401-411.

[21]:ZIDANI Leila, Thèse magister ; Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (POA), Université Batna, 2009.

[22]: Kalle K. Uber das Verhalten und die Herkunfet der in den Gewassern und in der Atmosphare vorhandenen himmelblauen fluoreszenz. Deutsche Hydrografische Zeitschrift.1993 ; 16 :153-166.

[23]: Ramade F, (1998).dictionnaire encyclopédique de l'eaux édition Edi scince international, Parice.487p.

[24]:BOUMCHITA, S. ET AL. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre. J. Mater. Environ. Sci.**7**, 73–84 (2016).

[25]:N.Gherbi, thèse de doctorat: étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine, (2008).

[26]: Ternes T.A., Janex-Habibi M.-L., Knacker T., Kreuzinger N., Siegrist H. (2004); **"**Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse*"*, Detailed Report of POSEIDON, August 2004.

[**27]:**El Azzouzi., (1999). Arias et coll. (2002) (master de Melle A. GADIRI [préparation des composites bentonite-dérives de p4vp application a la rétention des colorants textile] 2013)**.**

[28]:KOLLER E, « Aide - mémoire Génie chimique »2eme Edition DUNOD, Paris, (2001).

[29]:SEDIRA N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, Université de Souk-Ahras, (2013).

[30]:DEA Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung.K., Iso thermal adsorptionequilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths.Chemical Eng. Journal 137, 244–250, (2008)**.**

[31]:B. Park., Y. " Crab Shell for the removal of heavy metals from aqueous solution", Water Research. (2000). vol. 36, pp. 350-355.

[32]:N.BERKA, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytiques Tio2 supporté, thèse de doctorat, université IBN ZOHIR-AGADIR, 2008.

[33]: Freundlich H: Ueber die adsorption in Loesungen.Engelmann, Leipzig, 1906

[34]:O. ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse (1987).

[35]:REFFES ABDELBAKI.Étude De L'Adsorption De Colorants Organiques (Rouge Nylosan Et Bleu De Méthylene) Sur Des Charbons Actifs Préparés À Partir Du Marc De Café. Thèse de doctorat en génie de l'environnement, Université de Costantine (2010).

[36]:DJELLOUL CHAWKI. Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat en sciences en chimie industrielles, Université de Biskra (2014).

[37]:ALBISHRI, H.M., MARWANI,H. M., BATTERJEEM.G. , &SOLIMANE.M « Eriochrome Blue Black modified activated carbon as solid phase extractor for removal of Pb(II) ions from water samples ». Arabian Journal of Chemistry, (2013).

[38]:N. Oubagha, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, (2011).

[39]: Jain CK, Sharma MK: Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics. Water, Air, and Soil Pollution 2002;137:1-19.

[40]: Basibuyuk M, Forster CF: An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. Process Biochemistry 2003;38:1311-1316.

[41]: Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (caprolactone) layered silicate nanocomposites. J. Polym. Sci., Part A, 33, 1047–1057, (1995).

[42]:I.Tkàc,P.Komadel,D Müle D, Infrared study of octahedral site in clayminerals.

[43]:P.Komadel, D.Schmidt,J. Madejova, B. Ciel, Appl. Clay Sci.5- 113, 1990.

[44]:Järnström L. et Sternius P., "Adsorption of polyacrylate and carboxy methyl February 1996.

[45]:BOULKRAH H « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants », Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, (2008).

[46]:MOUMELIK.M « Etude de l'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar » mémoire de magister université de Mohamed Boudiaf Oran, (2016).

[47]:BOUAZZA .F, « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose » Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2019).

[48] : SEKIRIFA M.L., MAHAMMED M.H. Etude comparative de la capacité adsorbants d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. Science & Technologie 23: 5-59(2005).

[49] :https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotomètre

[50] : A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota, Journal of saudi chemical Society (2011),

[51] : F, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson, (1994).

[52] : B. M. Groy, techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'utraviolet et le visible (1978).

[53]:F.Benamra, Mémoire de magister, Génie chimie ; Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidue de l'agriculture. 2014 p 35