

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université SAAD DAHLEB Blida -1
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude

Pour L'obtention du diplôme de Master en chimie

Option : Chimie appliquée

Thème

Élimination du Bleu de méthylène dans les eaux usées par une argile locale de la région de RABTA, Wilaya de Bordj Bouarriridj

Soutenu le : 04/07/2023

Présenté par :

BERKAT Kater Anada

BEYOUCI Soumaia

Devant le jury :

<i>Mme. C. ESSEID</i>	<i>GRADE</i>	<i>MCB</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mr. S. BOUMESSAIDIA</i>	<i>GRADE</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mr. Z.L CHINI</i>	<i>GRADE</i>	<i>MAA</i>	<i>Promoteur</i>

Année universitaires 2022/2023

Dédicaces

À peine je viens de terminer la rédaction du mémoire de fin de cycle de master, je voudrais très vite le dédier avec une immense joie, un grand honneur et un cœur chaleureux :

- *A mes très chers parents, **ma mère et mon père***

Pour leur patience et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

- *A mes chères frères **Mohamed Ayoub et Abdessamia***

- *A mes chères soeurs **Nour El Houda, khaoula et hadil***

- *A Toute ma famille **Barkat***

- *A tous mes amies, et surtout **sahar, Manel et Aicha** pour leur aide et encouragement*

- *A tous ceux qui me sont proches et chers*

♥ Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables.

Katare Nada



Dédicaces

Je dédie ce travail et tous mes succès à mes parents

- ♥ *A mon père **Nour Aldinne**, à cet être extraordinaire qui m'a toujours encouragé, qui m'a toujours apporté son soutien et qui as toujours cru en moi.*
- ♥ *A ma mère **hamida Boukhadounni**, qui dans l'ombre me relève quand j'abandonne, qui par sa douceur et sa foie a toujours trouvé les mots justes pour m'encourager, à ma mère qui me regarde avec fierté à chaque pas que je fais.*
- ♥ *A tous ceux qui me sont chers.*
- ♥ *A mes chères sœurs **Fatima zahrae et Nawel**.*
- ♥ *A mes chers frère **Mohamed Ali et Ahmed**.*
- ♥ *A ma grande Mère.*
- ♥ *A Toute ma famille **BENYOUCI**.*
- ♥ *A mon cher future marie qui m'a poussé vers le succès **Mohamed Amine Ferrouk***

♥ *A mes chères amies.*

♥ *Merci pour votre aide et merci pour votre patience*

Soumia



Remerciement



*Nous remercions d'abord **ALLAH** tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté, la patience et la santé nécessaires pour mener à bien ce travail.*

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce mémoire.

*Tout d'abord, nous adressons nos profondes gratitudee à **Monsieur Z.L. CHINI**, nous le remercions pour sa constante disponibilité, pour son écoute, pour sa grande qualité pédagogique et humaine.*

*Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à **Monsieur***

***S. BOUMESSAIDIA**, d'avoir nous honorés en acceptant d'examiner ce modeste travail. Nous tenons à remercier **Madame C. ESSEID** d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

Un grand merci à toutes les personnes qui ont accepté de nous consacrer un petit peu de leur temps pour me transmettre leur expérience.

Nous espérons avoir répondu à vos attentes et ces quelques lignes ne suffiront pas à exprimer notre sincère gratitude et notre profond respect.

Résumé :

Ce travail avait pour but de caractériser physico-chimique une argile naturelle algérienne (RABTA, Wilaya de Bordj Bouarridj) et de l'utiliser pour éliminer les polluants inorganiques des solutions aqueuses, en particulier le colorant cationique de bleu de méthylène (BM). Les analyses de DRX, FTIR, MEB et EDX ont révélé la présence de kaolinite, illite, vermiculite et quartz dans l'argile. L'adsorption du BM par l'argile a été étudiée en fonction du temps, du pH et de la concentration initiale. Le modèle de Langmuir est appliqué avec des valeurs favorables à l'adsorption du BM par l'argile activée. Les résultats montrent que l'adsorption du BM par l'argile activée est plus efficace à une concentration initiale de 15 mg/L. L'argile activée démontre une adsorption efficace du BM avec des valeurs de Q_{\max} de 104,17 mg/g et de K_L de 4,36 L/mg. L'isotherme d'adsorption de Langmuir de BM par l'argile montrent une bonne concordance avec un modèle de ($R^2=0,9904$), révélant une surface homogène et une affinité adsorbant/adsorbât. Le diamètre 80 μm montrent une meilleure adsorption. Cependant, des diamètres plus grands provoquent une diminution de l'adsorption en raison de l'encombrement. Des quantités spécifiques d'adsorbant améliorent le rendement par agitation.

Mots-clés : Argile ; Bleu de méthylène ; Isotherme; Adsorption; Pollution

Abstract:

This work aimed to physicochemically characterize a natural Algerian clay (RABTA, W of Bordj Bouarriridj) and utilize it for the removal of inorganic pollutants from aqueous solutions, particularly the cationic dye methylene blue (MB). Analyses of XRD, FTIR, SEM, and EDX revealed the presence of Kaolinite, Illite, Vermiculite, and Quartz in the clay. The adsorption of MB by the clay was studied as a function of time, pH, and initial concentration. The Langmuir model was applied, with favorable values for MB adsorption by the activated clay. The results showed that the adsorption of MB by the activated clay is most efficient at an initial concentration of 15 mg/L. The activated clay demonstrated effective adsorption of MB with Q_{\max} values of 104.17 mg/g and K_L of 4.36 L/mg. The Langmuir adsorption isotherm of MB by the clay exhibited a good fit with the model ($R^2=0.9904$), indicating a homogeneous surface and adsorbent/adsorbate affinity. The 80 μm diameter showed the best adsorption. However, larger diameters caused a decrease in adsorption due to crowding. Specific amounts of adsorbent improved the efficiency through agitation.

Keywords : Clay; Methylene blue; Isotherm; Adsorption; Pollution

ملخص :

يهدف هذا العمل إلى توصيف الطين الطبيعي الجزائري (الرابطة، والية برج بوعريديج) من النواحي الفيزيوكيميائية واستخدامه لإزالة الملوثات الالعضوية من المحاليل المائية، وخاصة صبغة الكائنوية الأزرق الميثيل (MB). أظهر تحليل الأشعة السينية (XRD) والطيف الشعاعي بالتحته الحمر (FTIR) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) وتحليل الطاقة المنشرة (EDX) وجود المواد الكاولينيت والبليت والفيرميكوليت والكوارتز في الطين. تم دراسة امتصاص MB بواسطة الطين بناء على الزمن وقيمة الـ pH والتركيز الابتدائي. تم تطبيق نموذج Langmuir، وأظهرت قيمة الامتصاص MB بواسطة الطين المنشط هو الأكثر فعالية عند تركيز ابتدائي يبلغ 15 ملغ/لتر. أظهرت النتائج أن الامتصاص الأقصى للـ MB يُرمز بـ Q_{max} صا دعاً للـ MB يُرمز بـ Q_{max}

وُدره 104.17 mg/g و K_L وُدره 4.36 mg/L. أظهرت النتائج أن الامتصاص الأقصى للـ MB بواسطة الطين انطابقاً جيداً مع النموذج ($R^2=0.9904$)، مما يشير إلى سطح متجانس وتأثير مشترك بين المازج والممزوج. أظهر قطر 80 ميكرومتر أفضل امتصاص. ومع ذلك، أدت الأقطار الأكبر إلى انخفاض في الامتصاص بسبب التزاحم. تحسن الكميات المحددة من الامتصاص لتحسين الكفاءة من خلال التحريك.

الكلمات الرئيسية : طين؛ أزرق الميثيل؛ إيزوتارم؛ امتزاز؛ تلوث



Introduction générale

Introduction

L'eau est un élément essentiel à la survie des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, étant largement utilisée dans divers secteurs, tels que l'industrie et l'agriculture. Cependant, cette ressource vitale est malheureusement vulnérable à la pollution, d'où la nécessité d'améliorer les méthodes efficaces pour la préserver.

L'activité humaine est responsable de l'introduction de divers polluants dans l'environnement, en particulier dans le milieu aquatique. Certains polluants peuvent être biodégradables et disparaissent avec le temps, tandis que d'autres peuvent persister, s'accumuler et devenir toxiques [1].

Les colorants, notamment issus des rejets des industries textiles, sont à l'origine d'une pollution significative une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale de colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par an. En raison de leur composition très hétérogène, leur dégradation nécessite souvent la mise en place d'une chaîne de traitement physique, chimique et biologique pour éliminer les différents polluants [2].

Dans ce contexte, notre étude se concentre sur la technique d'adsorption sur les argiles naturelles, considérée comme l'une des méthodes les plus prometteuses pour l'élimination des colorants en raison de son efficacité et de sa simplicité d'utilisation. Le principe du traitement par adsorption consiste à piéger les colorants grâce à l'argile activée [3].

Notre objectif est d'étudier la capacité d'adsorption d'un colorant couramment présent dans les effluents industriels et domestiques, comme le méthyle orange, en utilisant l'argile activée de la région de RABTA, Wilaya de Bordj Bouarriridj.

Notre mémoire est divisé en deux parties principales : une partie bibliographique et une partie expérimentale. La première partie comprend quatre chapitres principaux : une revue bibliographique sur la pollution, un deuxième chapitre sur les colorants et les méthodes de traitement, un troisième chapitre décrivant le phénomène d'adsorption, et enfin un quatrième chapitre sur la structure et les propriétés générales des argiles. La partie expérimentale détaille les matériels et méthodes utilisés, la caractérisation de notre matériau par DRX, FTIR, MEB et EDX, ainsi qu'une partie dédiée à la dépollution en modifiant les paramètres influant sur l'adsorption, avec l'interprétation et la discussion des résultats obtenus. Nous concluons notre travail par une conclusion.



Partie Bibliographique



Chapitre 01

La pollution

1. La pollution

La pollution est une dégradation ou une perturbation du milieu qui résulte généralement de l'apport de matière ou de substances exogènes. Selon la nature ou la quantité de polluant, ses effets peuvent modifier ou détruire le fonctionnement du milieu [4]. Est une modification indésirable de l'environnement naturel qui se produit en tout ou en partie en tant que sous-produit de l'activité humaine par des impacts directs ou indirects résultant de la perturbation des écosystèmes, entraînant la migration de certaines espèces, jusqu'à l'extinction. [5]

2. Les diverses catégories de pollution

La pollution peut être classée de différentes manières. Les polluants peuvent être classés en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

La pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires). [6]

La pollution chimique

Cela est dû aux polluants chimiques organiques et minéraux produits par diverses activités anthropiques. Ce type de contamination comprend les solvants et les métaux (Zn, Pb, Cd, etc.) et des décharges industrielles. [7]

La pollution biologique

La bio-contamination signifie la contamination microbienne de l'environnement. Non seulement il est inhalé et ingéré, mais une introduction prématurée peut également faire une différence dans les communautés Espèces animales ou végétales. [8,9]

2. Paramètres de pollution

Paramètres physiques

Le milieu récepteur peut changer selon la nature des eaux usées ils se répandent. Ces changements dépendent des paramètres physiques impliqués. Ceux-ci inclus :

Température

La température est le paramètre le plus important de la pollution de l'eau Il influence directement le comportement de diverses substances contenues dans l'eau.

Matières en Suspension (MES)

Ce sont des substances insolubles dans l'eau et peuvent être éliminées par centrifugation ou filtration. MES se compose des matériaux suivants : sable, argile, boue, matières organiques diverses, minéraux, matières végétales ...etc.

Le MES représente la part la plus importante de la pollution de l'eau et cette part devrait être :

Des niveaux élevés entravent la transmission de la lumière et doivent être supprimés.

Il réduit l'oxygène dissous et limite le développement de la vie aquatique.

Substances volatiles en suspension (VMS)

Ils représentent la partie organique le MES est représentée 70 à 80 %.

Valeur pH

Ce paramètre affecte directement la solubilité des différents composants en solution. En effet, l'agressivité de l'eau est fonction de la valeur du pH, et l'adoucissement à la chaux et à la soude est pertinent pour déterminer la valeur du pH.

Paramètres chimiques :

Demande Biochimique en Oxygène « DBO₅ »

DBO₅ est la demande biochimique en oxygène requise par les micro-organismes pendant 5 jours pour décomposer ou minéraliser la matière organique présente dans 1 litre d'eau. Plus la charge organique est élevée, plus la DBO₅ est élevée.

Demande chimique en oxygène DCO

Il représente la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement une substance organique et minérale contenues dans 1 litre d'eau.

La DCO est un paramètre très important pour la surveillance des eaux usées municipales et industrielles.

Azote

Les eaux usées contiennent de grandes quantités de nutriments tels que l'azote et le phosphore, qui se présentent sous différentes formes dans le milieu naturel, favorisant ainsi la croissance rapide des algues et des plantes aquatiques.

Phosphore

Le phosphore est présent dans les eaux usées sous forme de sels inorganiques, d'orthophosphates et de polyphosphates, ou composés organiques fixés dans les matières solubilisées ou en suspension, participe à la réduction de la dureté de l'eau et facilite l'excrétion des huiles et graisses.

Chlorures

Les chlorures sont présents dans l'eau à des concentrations variables. [10]



Chapitre 02

Les colorants

1. Généralités

Un colorant est une substance qui a la capacité de se colorer et de se lier à des substances. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur structure chimique [11].

Ces composés sont utilisés pour teindre divers matériaux, y compris les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les aliments et d'autres matériaux. Les colorants sont des produits contenant des colorants organiques purs avec divers additifs et agents de coupe pour faciliter leur utilisation, selon la terminologie industrielle moderne.

La capacité des colorants à absorber le rayonnement optique dans le spectre visible (400-800 nm) est ce qui les distingue [12]. Un spectrophotomètre, qui rapporte l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde, est utilisé pour mesurer cette absorbance.

Les colorants sont un groupe très varié de composés chimiques qui partagent une caractéristique commune : ils peuvent colorer permanente ment les tissus, le cuir et le papier. Ces colorants sont constitués de substances aromatiques dont les électrons fortement délocalisés ont la capacité d'absorber certaines longueurs d'onde de la lumière [13].

La structure et la composition chimique des composés organiques déterminent leurs propriétés colorantes. Les colorants sont généralement des composés organiques aromatiques insaturés [14]. L'industrie textile et les pharmacies de nettoyage rejettent ce colorant.

Les vêtements résistent bien aux processus de nettoyage conventionnels et sont peu ou pas biodégradables. Ils sont pour la plupart désagréables visuellement dans l'eau contaminée, mais certains sont mutagènes et cancérigènes [15].

2. Définition d'un colorant

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur

due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochrome qui assurent la solubilité du colorant dans l'eau [16].

3. Classification des colorants textiles [17]

- Les colorants acides ou anioniques.
- Les colorants basiques ou cationiques.
- Les colorants de cuve
- Les colorants directs.
- Les colorants à mordants.
- Les colorants réactifs.
- Les colorants développés ou azoïques.
- Les colorants dispersés.

4. Propriétés physico-chimiques des colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de tendre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre.

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués :

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photo lytique.
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

Les propriétés spécifiques des colorants organiques augmentent leur résistance dans l'environnement et les rendent moins susceptibles de subir la biodégradation [18].

5. Utilisation des colorants

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie.....

Dans l'industrie

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramique
- Dans l'industrie des matières plastiques.
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

En biologie

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones [19].

6. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$), de nombreux colorants sont visibles dans l'eau. Par conséquent, ils contribuent à la pollution en produisant une quantité importante d'eau usée contenant des colorants résiduels.

Le rejet de des eaux résiduaires dans l'écosystème est une source importante de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. [17]

7. Méthodes de traitement de pollution

Méthode physique

Filtration membranaire

La filtration membranaire par commande hydraulique existe en microfiltration, Ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Les eaux usées traversent la membrane semi-

perméable et produit un rétentat qui retient les contaminants en amont plus grands que la taille des pores et piège le perméat purifié et les contaminants organiques.

Adsorption sur charbon actif

Les contaminants passent de la phase liquide à la phase solide lors de l'adsorption. L'adsorbant le plus utilisé pour la réduction de la couleur est le charbon actif, mais il est très cher et nécessite une régénération.

Coagulation – Agrégation

Tout processus physico-chimique dans lequel des flocculants chimiques transforment des particules colloïdales ou des solides en fine suspension en espèces plus visibles et séparables (flocons) est appelé floculation ou agglomération. La sédimentation et la filtration sont utilisées pour séparer les flocons formés, qui sont ensuite séparés par un vide. Ne peut pas être agrégé utilisé pour les colorants qui sont extrêmement hydrophobes. [20]

Méthode chimique

Les méthodes chimiques de traitement des eaux usées bénéficient de deux types de propriétés :

- Les caractéristiques chimiques des polluants, concernant leur tendance à réagir ou à interagir avec les produits chimiques de traitement.
- Les caractéristiques chimiques des produits de réaction entre les polluants et les produits chimiques de traitement, concernant leurs solubilités, volatilités ou autres propriétés liées à l'incapacité du produit à rester en solution ou en suspension aqueuse.

En général, six processus chimiques peuvent être utilisés pour éliminer les substances des eaux usées [21] :

- Réaction pour produire un solide insoluble.
- Réaction pour produire un gaz insoluble.
- Réduction de la charge de surface pour produire la coagulation d'une suspension colloïdale.

- Réaction pour produire une substance biologiquement dégradable à partir d'une substance non biodégradable.
- Réaction pour détruire ou désactiver d'une autre manière un agent chélatant.
- Oxydation ou réduction pour produire une substance non opposable ou une substance qui peut être éliminée plus facilement par l'une des méthodes précédentes.

Lorsque les méthodes biologiques ne fonctionnent pas, les méthodes d'oxydation chimique sont généralement utilisées. Elles peuvent être utilisées dans les processus biologiques comme étape de prétraitement. En effet, ces méthodes reposent sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des substances fortement oxydantes telles que l' O_3 , le H_2O_2 , l' O_2 et l' OH^- . Les composés organiques peuvent être dégradés par ces espèces chimiques jusqu'au stade de la minéralisation. Il a été démontré que ces méthodes d'oxydation sont très efficaces. Il existe de nouvelles méthodes pour produire des substances oxydantes, telles que :

- Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- Les procédés d'oxydation avancée (POA). [22]

Procédé d'oxydation chimique classique

La catalyse d'oxydation joue un rôle important dans le processus de nettoyage des polluants. Elle repose sur l'ajout d'un agent oxydant à la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

Cl₂ : Il s'agit d'un agent oxydant modérément fort utilisé dans le traitement de l'eau. Il est utilisé comme l'ozone pour la désinfection. Cependant, il y a un inconvénient à produire des sous-produits halogénés qui peuvent être cancérigènes pour les êtres humains.

O₂ : Il est considéré comme un oxydant modéré et le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.

H₂O₂ : Il est considéré comme l'un des agents oxydants les plus efficaces et recommandés pour divers procédés. Il peut être utilisé avec ou sans catalyseur. Cependant, pour la plupart des produits organiques, l'utilisation de cet agent oxydant seul est inefficace.

O₃ : C'est un agent oxydant très puissant et il a presque les mêmes avantages que l'oxygène et le peroxyde d'hydrogène. Le problème principal de l'utilisation de cet oxydant est son instabilité qui nécessite une production sur site.

Il a été observé que ces oxydants ne provoquent pas toujours l'oxydation chimique.

Très efficace contre les contaminants organiques persistants. Une méthode d'oxydation complexe est employée [23].

7.2.2. Processus d'oxydation avancé (POA)

Il a fallu développer diverses méthodes de traitement de l'eau.

C'est ainsi qu'est né le procédé d'oxydation avancée (AOP).

Ils existent depuis des décennies et ont été définis par Glaze en 1987.

Processus de traitement de l'eau qui se déroule à température ambiante et produit des oxydants puissants tels que les radicaux hydroxyles (OH[•]) [24].

À ce jour, cette technologie a prouvé sa grande efficacité.

C'est une méthode de traitement peu coûteuse qui peut être utilisée pour éliminer les contaminants, etc., mais elle est très difficile à traiter. B. Contaminants réfractaires ou persistants.

Ce processus a été créé pour les eaux usées gazeuses et aqueuses.

C'est une alternative très intéressante à son utilisation.

Les radicaux libres comme O₂ et HO₂ sont des radicaux très puissants, ont de nombreux avantages et ne sont pas sélectifs, ce qui les rend très efficaces dans la purification de l'eau.

Il a un potentiel d'oxydation très élevé, est non toxique, facile à manipuler, ne corrode pas les équipements et est peu coûteux. OH est extrêmement actif et réagit rapidement aux contaminants [25].



Chapitre 03

Phénomène d'adsorption

1. Introduction

Le phénomène d'adsorption est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans de nombreux domaines, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques, le procédé de séparation par adsorption est aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes [26]. Pour mieux définir l'importance de l'adsorption, ce chapitre explique sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption. [27].

2. Définition

L'adsorption est un processus physico-chimique qui change la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il est important de différencier l'adsorption, qui se produit sur la surface, de l'absorption, qui se produit en profondeur. Dans cette étude, nous examinerons les processus d'adsorption liés aux interfaces liquide/solide, c'est-à-dire l'adsorption des liquides par des solides généralement considérés comme des phases pures, qu'ils soient purs ou en mélange [28]. La désorption est le processus inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux. De plus, l'adsorption se produit spontanément lorsqu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide [29].

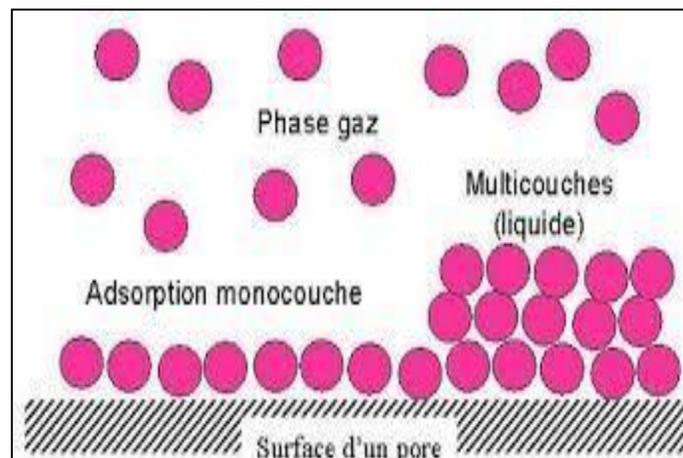


Figure 3.1 : Phénomène d'adsorption

3. Les 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 ».

L'adsorption physique

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, c'est une adsorption de type physique.

Ce type d'adsorption est distingué par [30] :

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

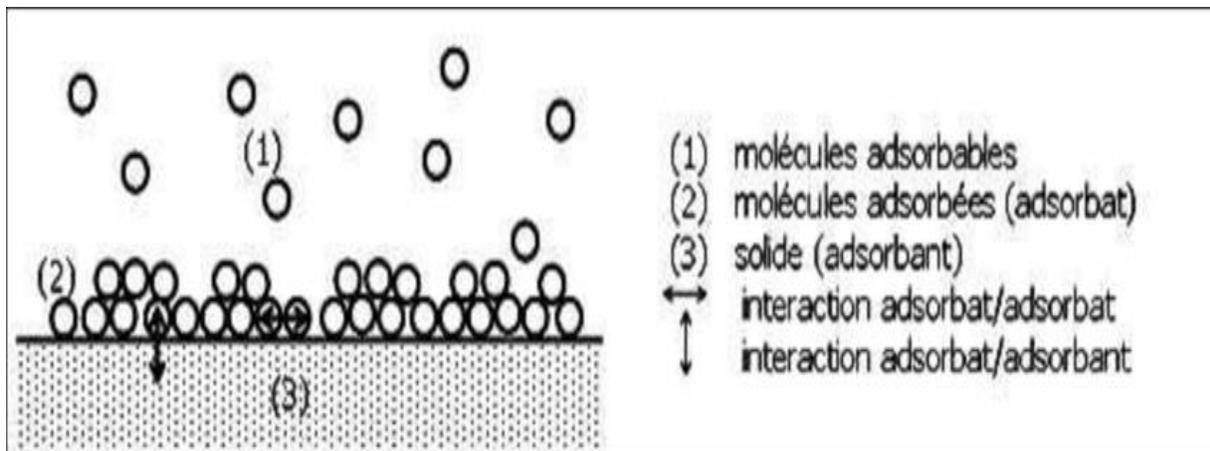


Figure 3.2: Schéma de l'adsorption physique [31]

L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique, également appelée chimisorption, est une forme d'adsorption irréversible, lente et très précise qui modifie les molécules adsorbées. Les molécules directement liées au solide par une forte liaison chimique de type covalente, accompagnées d'une forte variation d'énergie d'activation, ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. L'énergie d'adsorption est plus forte que l'adsorption physique à 40 à 200 KJ/mol. [32, 33].

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau

3.1. Comparaison entre les deux types d'adsorption

Tableau 3.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption [34].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ	10Kcal/mol environ
Liaison	Physique : Vander waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formée	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est principalement effectuée en quatre étapes. La figure (3.3) montre un matériau (adsorbant) avec les divers domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [35].

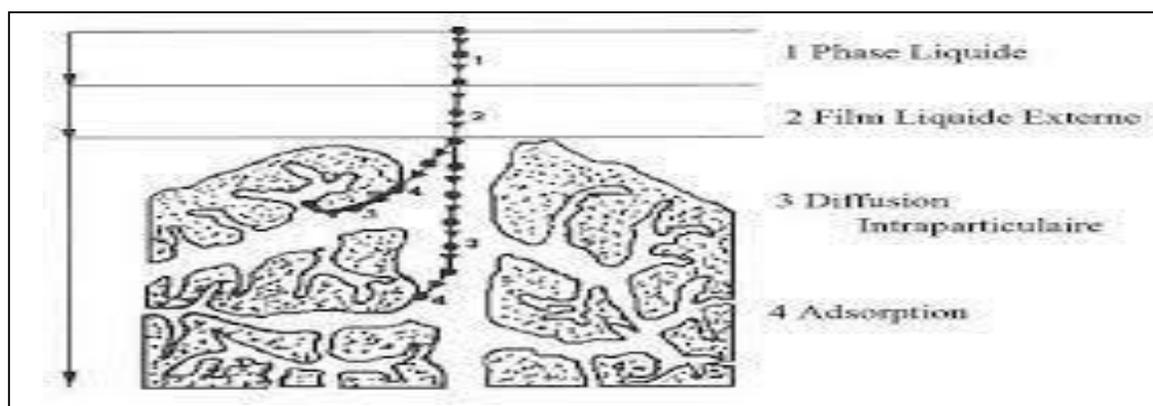


Figure 3.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [36]

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [37] :

- Diffusion de 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 extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

5. Isothermes d'adsorption

Le comportement de chaque système adsorbant/adsorbât diffère. Leur comportement isotherme est souvent utilisé pour traiter les phénomènes d'adsorption. La relation existante entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante est illustrée par des courbes isothermes.

Les classifications des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S**(Sigmoide), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). Les isothermes sont présentés sur la figure 3.4 :

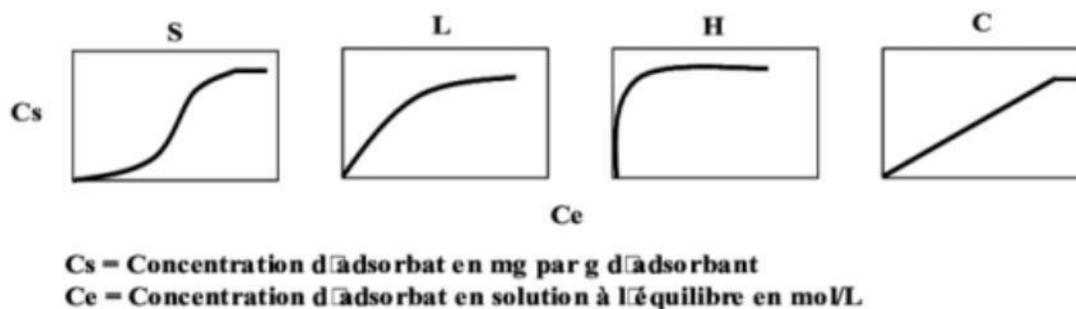


Figure 3.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon *Giles et al*

Isotherme de type S

Il se forme lorsqu'une molécule polaire est adsorbée sur un adsorbant polaire. Et dans les solvants polaires. L'adsorption du solvant est visible par adsorption. Au fur et à mesure que la quantité d'adsorption augmente, il devient progressivement plus facile à adsorber. L'explication proposée est que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption de molécules ultérieures par attraction latérale, aboutissant à la formation d'une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cette disposition est préférée lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [38, 39].

Isotherme de type L

Ils s'appellent Langmuir et sont la chose la plus commune qui les distingue. Au fur et à mesure que la couverture de surface de l'adsorbant augmente, la courbe devient concave par rapport à l'axe de concentration et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile. Cette isotherme suggère que l'adsorption des molécules de soluté se produit à plat sur la surface de l'adsorbant, avec une faible compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour occuper les sites d'adsorption [38,39].

Isotherme de type H

Celles-ci se produisent lorsqu'il existe une affinité entre un adsorbant et un adsorbant. Très faible valeur A différentes concentrations, la courbe commence à des valeurs positives sur l'axe d'adsorption au lieu de zéro. Cette isotherme peut être considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes se produisent lorsque la chimisorption ou l'échange d'ions de solutés se produit. [38,39]

5.1.4 Isothermes de type C

Cette classe est caractérisée par l'adsorption de molécules de soluté. Haute affinité avec les adsorbants. Cela se produit lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption, et lorsque l'adsorption implique des molécules flexibles qui peuvent pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [40].

Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption. Chaque modèle est présenté sous forme d'une équation ajustée qui peut inclure plusieurs paramètres.

Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [23] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
 - La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
 - Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

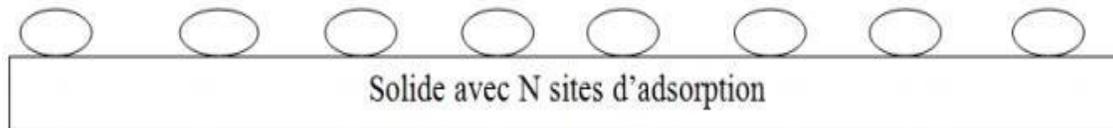


Figure 3.5 : Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.

Modèle de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou Liquide [41,42 ,43]. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Pas de phénomène de saturation (possibilité d'une adsorption infinie) ;
- L'existence de multicouche avec la possibilité d'interaction entre les espèces adsorbées ;
- Une distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

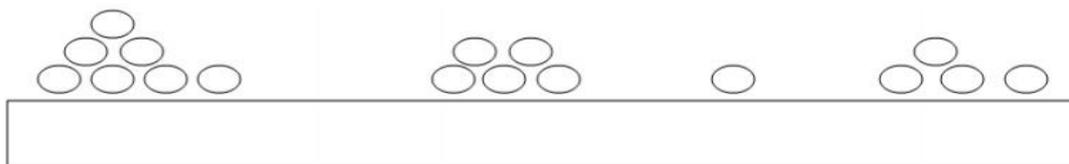


Figure 3.6 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.

6. Principaux facteurs influençant l'adsorption : [44]

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pKa ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température.
- Le pH du milieu.

7. Cinétique d'adsorption :

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat est connue sous le nom de cinétique d'adsorption. La vitesse d'adsorption d'un soluté d'une solution dépend de plusieurs facteurs, y compris la nature de l'adsorbant, l'adsorbat et la vitesse d'agitation du milieu. Ils ont démontré que les adsorbants adsorbent relativement rapidement sur des solides non poreux. En quelques minutes, l'équilibre est atteint. L'adsorption sur un solide poreux est cependant beaucoup plus lente.

Pour modéliser le processus, Généralement trois modèles sont utilisés pour l'analyse de la cinétique d'adsorption :

- Modèle de premier ordre
- Modèle de second-ordre
- Modèle de diffusion intra-particulaire. [45]



Chapitre 04

L'argile

1. Introduction

Le terme argile vient du mot grec « argilo », dont la racine Argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets [46].

La notion d'argile ne fait pas seulement référence à une formation rocheuse et à la matière première qui en découle, qui sont décrites ci-dessous, mais elle fait également référence à un domaine granulométrique composé de particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [47,48]. Ainsi, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines présents sous forme de débris rocheux de composition très variée [49].

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllo silicates hydratés, et ubiquistes à la surface de la terre [50]. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

- 1) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- 2) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser.

Les argiles proviennent de la dégradation et de l'altération des roches : altération physique causée par les variations de température, mais surtout altération chimique causée par l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. La grande diversité des argiles peut être attribuée aux conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu et à l'état d'avancement de cette dégradation [51].

2. Définition d'argile :

L'argile a plusieurs définitions, le terme « argile » n'aura un sens différent en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre [52].

Les termes structuraux ont été standardisés par les comités de nomenclature de l'AIPEA [53].

Les termes « plans », « couches » et « feuilles » sont utilisés pour décrire des arrangements d'atomes plus ou moins épais, et ils sont utilisés de la manière suivante :

Les atomes composent les plans.

Une combinaison de plans forme des couches tétraédriques ou octaédriques (Figure 4.1).

Les feuillets sont conformes à des combinaisons de couches ;

La zone interfoliaire peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuilles entières.

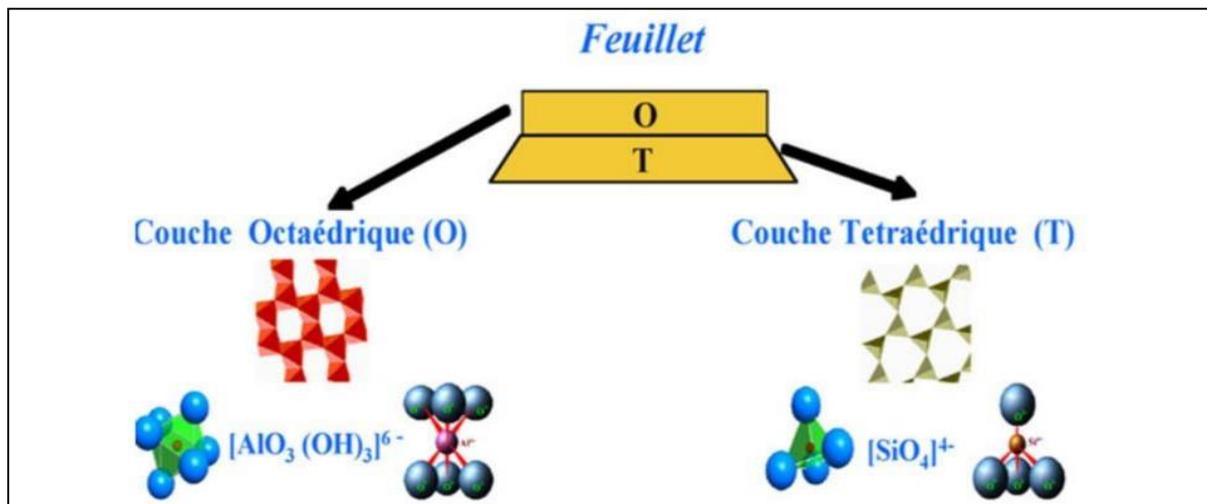


Figure 4.1: Schéma d'un feuillet, couche et d'un plan d'atomes [53]

3. Généralement la structure de l'argile est composée de deux unités

La couche tétraédrique :

Le tétraèdre SiO_4 est l'unité cristallographique de base des phyllosilicates, qui font partie du groupe des silicates. Ils sont constitués d'arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de produire des feuillets de grande taille et dont la structure de base est Si_2O_5 en raison d'une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène. (Figure 4.2).

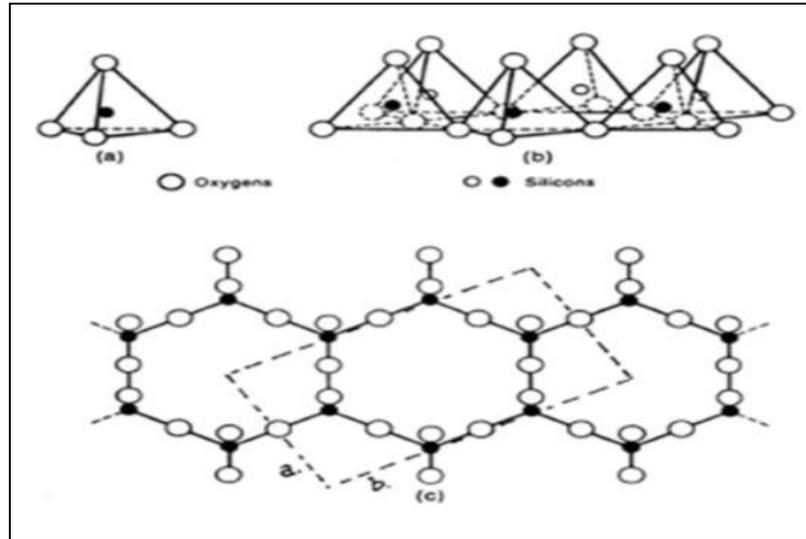


Figure 4.2: Eléments structuraux des tétraèdres [53].

La couche octaédrique :

Utilise deux structures de base qui sont (Figure 4.3) :

- La structure brucite.
- La structure gibbsite

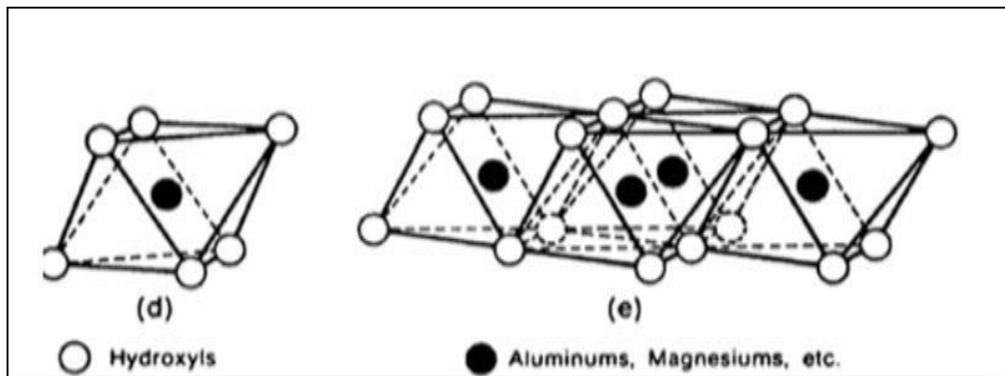


Figure 4.3: Eléments structuraux des octaèdres [53].

4. Types d'argile

Parmi les deux cents types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique [54], essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la bentonite.

Kaolinite

La géotechnique [55] concerne principalement les argiles monominérales ci-dessous : kaolinite La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique et les charges disponibles pour fixer les cations hydratés ne se trouvent qu'en bordure des feuillets élémentaires. La taille de la particule est d'environ $1\mu\text{m}$.

Illite

Le feuillet principal est de 2/1. Dans les couches tétraédriques, un cation Al^{3+} remplace un cation Si^{4+} sur quatre. Des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets compensent le déficit de charge qui en résulte. Le potassium entre les feuillets empêche toute hydratation et expansion foliaire en équilibrant les charges internes.

La bentonite

Le feuillet élémentaire est 2/1 et le déficit de charge interne aux feuillets est causé par les cations Mg^{2+} qui remplacent les cations Al^{3+} dans la couche octaédrique. Des cations hydratés échangeables situés entre les feuillets compensent ce manque de charge. Les paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution déterminent le nombre de feuillets. Un assemblage de particules primaires bord à bord est appelé unité morphologique. [56].

5. Propriétés d'argile brute

Capacité d'échange ionique

Il est certain que les argiles ont une capacité d'échange ionique en raison de la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. Ou aux phénomènes de bordure, par la concentration des déficits de charge en couche tétraédrique de silicium et d'oxygène et en couche octaédrique d'aluminium et d'oxygène. L'hydrolyse des molécules d'eau entraîne la formation de groupes silanole (Si-OH) ou aluminol (Al-OH), qui peuvent capter ou libérer des protons en fonction du pH [57, 58]. La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de cations monovalents qui peuvent être utilisés pour remplacer les cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. En règle générale, ses milli-équivalents pour cent gramme ($\text{meq}/100\text{g}$) sont utilisés [59].

Surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau comprend la surface externe et constituée des parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse. Uniquement la surface interne est comparable à la surface des parois des micropores [60].

Phénomène de gonflement

L'espace interfoliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas de la montmorillonite, les forces d'attraction électrostatiques entre les feuillets (force de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, l'interaction de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets [61].



PARTIE EXPERIMENTAL



Partie A:
Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre est réalisé au laboratoire pédagogique de CHIMIE de l'université de BLIDA 1, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur la dégradation du méthyle orange en solution aqueuse par l'argile naturel brute activée au laboratoire.

Dans un premier temps, la purification le broyage, tamisage de l'argile naturel brute de RABTA, Wilaya de Bordj Bouarriridj..

L'argile avant et après l'activation est passée sur une série des moyens d'analyse techniques de caractérisation telle que le DRX, FTIR, MEB et EDX.

Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du bleu de méthylène (BM), plusieurs effets tels que le temps de contact, le pH et la concentration initiale de l'adsorbat.

Tous ces travaux ont été réalisés durant la période du 05/12/2022 au 30/05/2023 au Laboratoire pédagogique de CHIMIE, Université SAAD DAHLEB Blida 1.

1. Objectif

L'objectif de cette partie est de caractériser le système d'adsorption (argile/colorant) et de déterminer l'élimination des colorants organiques, notamment le bleu de méthylène (BM), par l'argile activée.

2. Les techniques d'analyses et de caractérisations

Spectrophotomètre UV-Visible (UV-2005 SELECTAP(Spain))

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse une fraction de lumière incidente, coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert.

DO : densité optique.

I et I_0 : intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde à l'entrée et la sortie de la cellule de référence.

L : épaisseur de la cuve (cm).

C : concentration de l'adsorbat dans la solution (mg/l ou mol/l).

ϵ : coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm)



Figure A.1 : Spectrophotomètre UV VISIBLE.

Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X est une technique permettant d'étudier principalement le caractère cristallin d'un matériau, donnant aussi des informations sur les structures, les phases, la présence d'impuretés, la composition chimique, les orientations, la taille des grains, ainsi des informations sur le groupe d'espace, la dimension de la maille. C'est une analyse qualitative et quantitative. Le principe étant d'envoyer des faisceaux de rayons X sur un échantillon, ces faisceaux vont par la suite diffractés et interfèrent entre eux produisant un signal qui sera collecté par le détecteur. Cette technique a un champ d'application très large et dans plusieurs domaines tel que la métallurgie, elle sert aussi à différencier entre les composés ayant la même formule brute. [63]

L'appareil utilisé (Rigaku Miniflex 600) comporte un générateur à haute tension, il fonctionne à 600W. Le logiciel d'analyse est le Miniflex Guidance et le logiciel de traitement est le PDXL2.

Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Afin de déterminer la composition de nos deux photocatalyseur, une analyse infrarouge est indispensable, cette analyse nous permet de déterminer les groupements fonctionnels constituant la molécule.

En absorbant de la lumière infrarouge, la molécule est excitée, par la suite un phénomène de vibration des liaisons à une fréquence bien déterminée se produit et qui peut correspondre à une vibration d'élongation ou une vibration de déformation [62].

Microscope électronique à balayage (MEB/EDX)

Le microscope électronique à balayage est un appareil utilisant un faisceau d'électrons afin de créer une image à trois dimensions qui donne ensuite des informations sur la morphologie ainsi que la composition. Le principe étant le suivant, un faisceau d'électrons est émis par un canon d'électrons, ce dernier va interagir avec l'échantillon afin de créer des électrons secondaires de plus faible énergie. Un détecteur est conçu spécialement pour les détecter et les convertir en un signal électrique. Un système de visualisation dans ce cas va permettre de construire une image à partir de l'ensemble des signaux reçus [64]. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi quantitative sur la composition chimique du matériau examiné.

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX de marque HITACHI-TM10000

3. Les matériels et produits utilisés

3.1 Les matériels utilisés

❖ La balance analytique

C'est un instrument hautement sensible 10^{-4} conçus pour mesurer la masse avec exactitude. La balance analytique a un paravent ou une chambre de pesée pour que les petits échantillons ne soient pas affectés par les courants d'air.



Figure A.2 : Balance analytique.

❖ Le four à moufle :

C'est un four possède des options de chauffe pour répondre à une gamme étendue d'applications. Qu'il s'agisse le four offrent un préchauffage rapide et une régulation de la température jusqu'à 1200 °C.



Figure A. 3 : Four à moufle.

❖ Le mortier et le pilon en agate :

Le mortier et le pilon en agate est parfaitement adapté au procédé de broyage, concassage et mélanges dans les laboratoires.



Figure A.4 : Mortier et pilon en agate.

❖ Centrifugeuse (Unicon L1 42000 RPM)



Figure A.5: Centrifugeuse.

❖ **Plaque agitatrice :**



Figure A.6 : Plaque agitatrice.

❖ **Étuve**



Figure A.7 : Étuve.

❖ **PH mètre type (CONSORT C535 multi-paramètre analyser) :**



Figure A.8 : pH mètre.

❖ Tamiseur :



Figure A. 9 : Série des tamis pour le tamiseur.

❖ Creuse en porcelaine

Le choix de ce type de creuse et du aux leur Propriétés : La porcelaine est non poreuse, translucide sous faible épaisseur, résistante aux chocs thermiques et mécaniques.



Figure A.10 : Creuse en porcelaine.

- **Béchers (50ml).**
- **Fioles (50, 100, 1000 ml).**
- **Tubes à essai.**
- **Micro pipette.**
- **Barreaux magnétique.**
- **Verre de montre.**
- **Spatule.**
- **Micro pipette.**
- **Seringues.**

Les produits utilisés

❖ Le chlorure d'hydrogène

Le chlorure d'hydrogène, de symbole chimique HCl, est un corps composé de chlore et d'hydrogène, incolore, toxique et hautement corrosif. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, c'est un gaz qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité.

Les caractéristiques de chlorure d'hydrogène sont illustrées dans le tableau A.1.

Tableau A.1 : Fiche technique de chlorure d'hydrogène

<u>Formule</u>	HCl
<u>Masse volumique</u>	1,49 kg/m ³
<u>Masse molaire</u>	36,46 g/mol
<u>Nom IUPAC</u>	Hydrogen Chloride
<u>Point d'ébullition</u>	-85,05 °C
<u>Point de fusion</u>	-114,2 °C
<u>Solubilité</u>	Eau

❖ Acide Nitrique

L'acide nitrique est un acide fort corrosif ou irritant selon sa concentration ; après exposition directe à une concentration suffisamment élevée, il induit des effets locaux sur la peau, les yeux, le tractus respiratoire et le tractus gastro-intestinal. Les caractéristiques d'acide nitrique sont illustrées dans le tableau A.2.

Tableau A.2 : Fiche technique d'acide nitrique

Nom	Acide nitrique
Formule chimique	HNO ₃
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	Miscible
Masse molaire	63.01 g/mol
masse volumique	1.51 g/cm ³

❖ Le peroxyde d'hydrogène :

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique de formule H₂O₂. Sa solution aqueuse est appelée eau oxygénée. Elle est incolore et légèrement plus visqueuse que l'eau. Les caractéristiques de peroxyde d'hydrogène sont illustrées dans le tableau A.3.

Tableau A.3 : Fiche technique de peroxyde d'hydrogène

Nom	peroxyde d'hydrogène
Formule	H ₂ O ₂
Masse molaire	34,0147 g/mol
Masse volumique	1,45 g/cm ³
Nom IUPAC	hydrogen peroxide
Point d'ébullition	150,2 °C
Point de fusion	-0,43 °C

❖ **L'hydroxyde de sodium :**

L'hydroxyde de sodium est parfois appelé la soude caustique ou lessive. C'est un ingrédient commun dans les nettoyants et les savons. À température ambiante, l'hydroxyde de sodium est un solide blanc inodore. L'hydroxyde de sodium liquide est incolore et sans odeur. Les caractéristiques de soude sont illustrées dans le tableau A.4.

Tableau A.4 : Fiche technique de L'hydroxyde de sodium

Nom	L'hydroxyde de sodium
Formule	NaOH
Masse molaire	39,997 g/mol
Soluble dans	eau, éthanol, méthanol
Densité	2,13 g/cm ³
Point de fusion	318 °C
Point d'ébullition	1388 °C

❖ **Le nitrate d'argent :**

Le nitrate d'argent est un composé inorganique dont la formule brute est AgNO₃. Les caractéristiques de soude sont illustrées dans le tableau A.5.

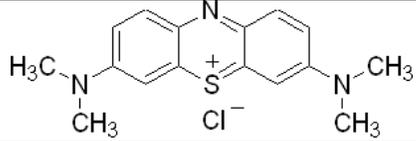
Tableau A.5 : Fiche technique de nitrate d'argent.

Nom	nitrate d'argent
Formule	AgNO ₃
Masse molaire	169,87 g/mol
Masse volumique	4,35 g/cm ³
Point de fusion	212 °C
Point d'ébullition	440 °C
Classification	Composé inorganique
Solubilité	Eau, Glycérol

❖ Effluent étudié (Bleu de méthylène) :

Le colorant bleu de méthylène est un composé organique cationique de formule globale $C_{16}H_{18}ClN_3S$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des phénazathionium. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de la taille moyenne.

Tableau A.6 : Fiche technique de bleu de méthylène

Nom	Bleu de méthylène
Nom selon l'IUPAC	chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium
Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	319,852
λ_{max} (nm)	664
Famille	Colorant cationique
Point de fusion (c°)	190

La figure suivante représente la bouteille et l'aspect visuel de bleu de méthylène.



Figure A.11 : Bleu de méthylène.

4. Les isothermes d'adsorption

Modèle de Langmuir

Ce phénomène peut être modélisé en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Parmi les modèles couramment utilisés, celui de Langmuir monocomposé présente l'avantage de prévoir la saturation de l'argile. Ce modèle suppose que la fixation des polluants sur les sites d'adsorption soit un phénomène de surface conduisant à la formation d'une monocouche dans laquelle un polluant interagit seulement avec un seul site d'adsorption et ceci indépendamment de l'état de fixation des sites environnants [65].

L'équation de Langmuir est décrite par la relation suivante :

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L)
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/g
- Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption en mg/g
- K_L : constante d'équilibre d'adsorption (L/mg) ; dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus K_L est élevée plus l'affinité est forte.

Les valeurs des paramètres Q_{max} et b sont déterminées graphiquement à partir de la représentation en doubles inverses de l'équation précédente :

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{KQ_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_{eq}$$

Une constante adimensionnelle connue sous le nom de facteur de séparation ou paramètre d'équilibre R_L , définie par Ozcan, peut exprimer les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L + C_0)}$$

Modèle de Freundlich [66]

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f C_{eq}^{\frac{1}{n_f}}$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n : des constantes de Freundlich,

K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n : représente l'intensité d'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n<1$ adsorption chimique et si $n>1$ adsorption physique est favorable.

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e$$

- K_f et $1/n$: constantes de Freundlich ; caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné
- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ;
- C_e : la concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption.

5. Les méthodes utilisées

Détermination le taux d'humidité

Pour la détermination du taux d'humidité, une quantité de 1g d'argile été mise dans l'étuve pendant **1h** à **105°C**.

Pour calcul de taux d'humidité nous avons utilisé la relation suivante :

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100$$

H% : Taux d'humidité.

m₀: La masse d'argile avant le séchage (g).

m₁: La masse d'argile après le séchage (g).

Détermination le taux de cendres

La détermination du taux de cendres a été effectuée par calcination d'une masse de **P₁ = 1g** d'argile dans un four à moufle à 600 °C pendant 45 min.

Pour le calcul du taux de cendre nous avons utilisé la relation suivante :

$$C\% = \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \times 100$$

C% : Taux de cendre.

P₁: La masse initiale avant la calcination (g).

P₂: La masse finale après la calcination (g).

Détermination du rendement

Le rendement d'extraction est donné par l'équation :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

La quantité de polluants adsorbés

Les isothermes d'adsorption traduisent, à température constante, la relation à l'équilibre entre la concentration du BM dans la phase aqueuse et la quantité de polluants adsorbés par l'argile.

On peut calculer la quantité adsorbée de BM par gramme d'argile de (Q_e) a été calculés par l'utilisation de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_A}$$

q_e est la quantité adsorbée sur l'argile par g de charbon actif (mg/g).

C_e est la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre (mg/L).

C_0 est la concentration initiale de l'espèce (mg /L).

V est le volume de solution introduit au départ (L).

m_A est la masse de l'argile (g).

6. Modes opératoires

Détermination de potentiel hydrogène (pH)

- En pèse **0.5g** d'argile, puis verser dans une fiole de **500ml** et compléter par l'eau distillée.
- Laisse sous agitation pendant **24h**.



Figure A.12 : Mesure de pH d'argile.

Activation de l'argile brute

L'argile est une matière rocheuse naturelle à base de silicates ou d'aluminosilicates hydratés de structure lamellaire, provenant généralement de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths.



Figure A.13 : Argile brute.

Préparation de l'argile brute

Broyage

Le broyage est nécessaire pour modifier la taille des particules, la forme des particules et la surface des matières solides.

Séchage

Selon le protocole, la purification de l'argile permet de séparer l'argile des impuretés qu'elle contient :

- 200 grammes d'argile brute sont prélevés et placés dans une étuve à 105°C pendant une période de 24 heures.
- Après une deuxième mesure, on découvre que $m=171.63\text{g}$.
- Les graines d'argile séchées doivent être écrasées dans un mortier stérile, puis tamisées pour obtenir la poudre d'argile naturelle.

Tamissage

Le tamissage est une technique simple pour l'obtention des particules d'argile brute à différentes tailles. Le tamiseur automatique vibrant possède des tamis à des diamètres différents. Les particules d'argile sont séparées par des tamis avec différents types de trous pour obtenir les fractions d'argile brute de diamètres inférieurs à 80, 80, 100, 160 et 200 μm .

Traitement d'argile

Après la préparation des différentes fractions d'argile, chaque particule d'argile ayant un diamètre spécifique est dispersée sous agitation à 300 tr/min dans une solution de HCl (0.1N) avec H_2O_2 (33%) en utilisant un même volume de 25 mL pour chaque fraction. Après 2 heures d'agitation et un temps de décantation pour que la solution soit claire, on verse la solution et on procède à des lavages successifs à l'eau distillée. Entre chaque lavage, on effectue le test d'élimination des ions chlorures jusqu'à obtenir un résultat négatif avec le nitrate d'argent.

Activation d'argile

Après que la solution a été séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, on ajoute, pour les différentes fractions d'argile ayant des diamètres spécifiques, un volume de 50 ml de HNO₃ de concentration 0.1N. Le tout est placé sous agitation à 300 tr/min pendant 24 heures. Après cette période d'agitation, on laisse la solution reposer pour que les particules se déposent et que la solution devienne claire. Ensuite, on verse la solution et on effectue des lavages successifs à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur comprise entre 5 et 7. Si la solution reste trouble, on prend cette solution et on la répartit dans des tubes de centrifugeuse. Ensuite, on effectue la centrifugation à une vitesse de 350 tr/min afin de récupérer le maximum d'argile activée. Les fractions d'argile sont récupérées et séchées à 60°C pendant 24 heures.

Préparation de polluant de bleu de méthylène 5 mg/L

Dans une fiole jaugée d'un volume de 1 L, on ajoute 5 mg de méthyle orange, puis on complète le volume avec de l'eau distillée en utilisant une agitation pour assurer une bonne dispersion de la substance. On continue à ajouter de l'eau distillée jusqu'à ce que le ménisque de la solution atteigne la graduation (marque) du volume final souhaité, c'est-à-dire jusqu'à ce que le liquide atteigne précisément la marque de 1 L sur la fiole jaugée.



Figure A.14 : Solution 5 mg/L de colorant méthyle d'orange.

Courbe d'étalonnage

Pour préparer les solutions fis de différentes concentrations de bleu de méthylène, on réalise des dilutions de la solution mère initiale de 30 mg/L (30 mg de BM dans une fiole d'un litre d'eau distillée). Voici les concentrations des solutions finales obtenues : 1, 5, 10, 15, 20 et 25 mg/L. on prépare trois séries de pour tracer les courbes d'étalonnage pour les trois milieu, le pH est ajusté à des valeurs désirées par l'addition de HNO_3 (0,1N) pour obtenir un pH de 4,5, et d'autre part, par l'utilisation de NaOH (0,1N) pour fixer le pH à 10. En revanche, le potentiel d'hydrogène du milieu neutre est celui de l'eau distillée, soit un pH de 5,5, et nous traçons la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration du BM (mg/L).



Figure A.15 : Solution fis de bleu de méthylène de 1, 5, 10, 15, 20 et 25mg/L.

Les solutions de bleu de méthylène sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre, et les absorbances des différentes solutions de bleu de méthylène sont mesurées. La longueur d'onde maximale (λ_{max}) est fixée à 664 nm avant de procéder. Ensuite, on construit les courbes d'étalonnage en traçant les valeurs d'absorbance (A) en fonction des concentrations (C) des solutions. La figure A.16 présente ces courbes d'étalonnage obtenue.

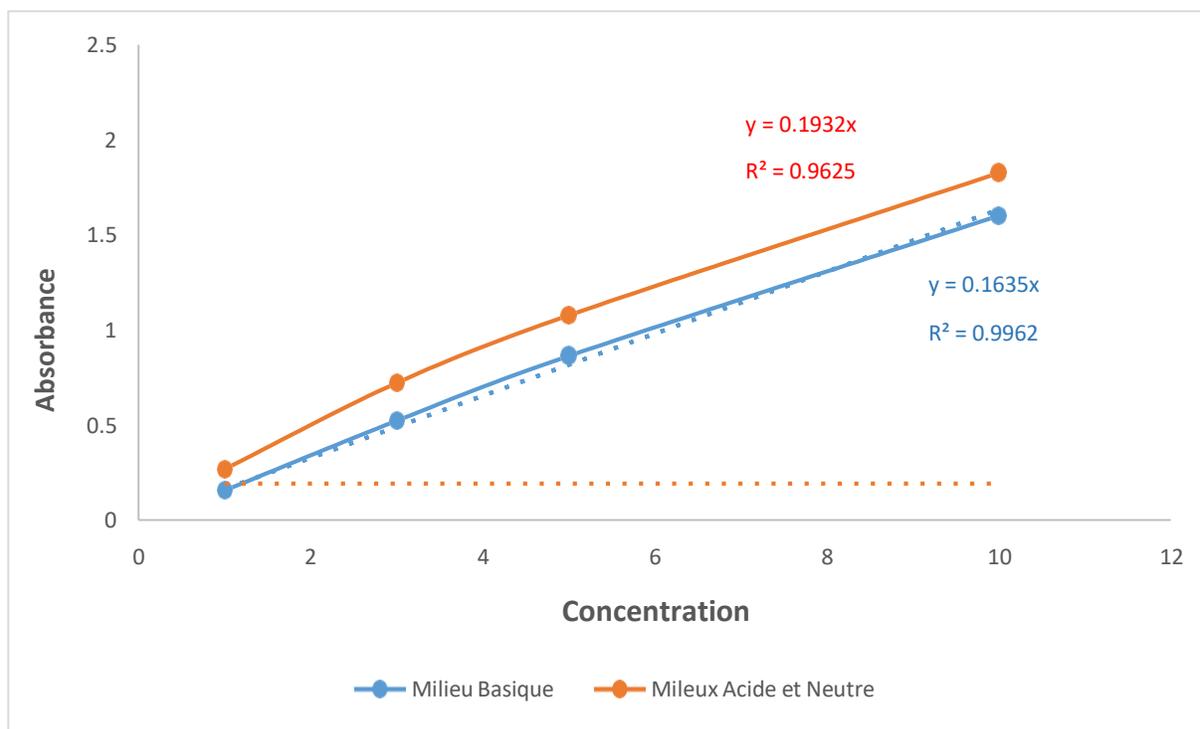


Figure A.16 : Courbes d'étalonnages.

Etude de la dépollution de bleu de méthylène :

Toutes les expériences ont été réalisées en utilisant différentes tailles d'argile activée, qui ont été mises en contact avec des solutions aqueuses de bleu de méthylène (BM) d'une concentration de 5 mg/L et d'un volume de 50 ml, à un pH spécifique. Les mélanges ont été agités mécaniquement à 300 tr/min. Ensuite, les échantillons ont été analysés par spectroscopie UV-Visible à une longueur d'onde de $\lambda_{max} = 664$ nm. Le pH de la phase aqueuse a été mesuré à l'aide d'un pH mètre digital. L'objectif de cette étude était d'optimiser les paramètres suivants qui influent sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile activée sont les suivantes [67] :

- Le temps de contact.
- Le pH de la solution aqueuse.
- La concentration initiale de colorant.
- La masse de l'adsorbant.
-

Effet de temps :

Dans les essais visant à déterminer l'effet du temps de contact sur l'adsorption, nous avons utilisé une concentration initiale de 5 mg/L de bleu de méthylène (BM) avec un volume de 50 ml. Nous avons fixé la masse de l'adsorbant à 10 mg et la vitesse d'agitation à 300 tr/min, mais nous avons varié le temps de contact en le fixant à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures. Après chaque durée de contact, nous avons laissé la solution décantée, puis nous avons pris un échantillon liquide et effectué une centrifugation à 350 tr/min. Après la centrifugation, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre.

Effet de pH :

Le pH initial de la solution colorée est un paramètre essentiel pour contrôler le processus d'adsorption, car il influence la quantité adsorbée. Il modifie la charge de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs d'adsorption. Dans notre étude, nous avons étudié l'effet du pH sur l'adsorption du méthyle orange. La concentration initiale de la solution de bleu de méthylène était de 5 mg/L, avec 10 mg d'adsorbant dans un milieu acide et basique. Les mélanges ont été agités à 300 tr/min. Après la centrifugation, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre.

Effet de concentration initiale de BM :

Dans une série de flacons de 50mL, nous avons préparé des solutions colorantes à différentes concentrations initiales de 5, 10, 15, 20, 25 et 30 mg/L de MO. Pour chaque flacon, le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique fonctionnant à une vitesse constante de 300 tr/min. Cette agitation permet d'assurer un bon contact entre l'argile activée et les solutions, assurant ainsi une grande homogénéisation des mélanges pendant un temps nécessaire qui sera fixé ultérieurement pour atteindre l'état d'équilibre.

Pour déterminer les concentrations à l'équilibre pour chaque concentration de colorant, nous avons procédé à une centrifugation pour séparer l'argile adsorbée. Ensuite, nous avons prélevé la partie supérieure de la solution pour l'analyser à l'aide d'un spectrophotomètre. Cette analyse nous permettra de quantifier la quantité de colorant adsorbée par l'argile activée à différentes concentrations initiales et de comprendre l'effet de la concentration sur le processus d'adsorption.

Conclusion :

Le chapitre traite de la méthode d'adsorption de BM sur l'argile, qui est largement utilisée dans divers domaines industriels et environnementaux. L'adsorption sur l'argile offre une surface active permettant de retenir efficacement la BM présente dans un milieu liquide.

Avant l'adsorption, la préparation de l'argile est une étape cruciale. Les techniques de préparation incluent le lavage, le séchage, la granulation et parfois la modification chimique de l'argile pour augmenter les sites d'adsorption disponibles. Toutes ces étapes conditionnent la qualité de l'adsorbant final.

Le mode opératoire pour l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la capacité d'adsorption du BM est soigneusement détaillé. Les paramètres tels que la concentration initiale du MO, le pH et le temps de contact, sont tous pris en compte. Des expériences méthodiques sont menées, et les résultats sont présentés de manière organisée et compréhensible.

Le prochain chapitre se concentrera sur la présentation des résultats et des discussions. Les données chiffrées seront regroupées dans des tableaux et des graphiques pour faciliter la lisibilité.



Partie B :

Résultats et discussions

1. Introduction

L'objectif principal de cette étude est de présenter les résultats de caractérisation obtenus à l'aide des techniques DRX (Diffraction des Rayons X), IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier), MEB (Microscopie Électronique à Balayage) et EDX (Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X), ainsi que de tester ces échantillons pour évaluer leur capacité d'adsorption du BM.

Nous variions les paramètres d'évaluation de l'adsorption du BM afin d'étudier l'impact du temps de contact, du Ph et de la concentration initiale du BM sur le processus d'adsorption.

Par ailleurs, des études cinétiques et d'équilibre d'adsorption sont présentés en détail. Ces études nous permettent de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption en évaluant la vitesse et l'efficacité du processus d'adsorption dans différentes conditions.

Afin d'approfondir notre compréhension, nous utilisons plusieurs modèles cinétiques pour analyser les données expérimentales obtenues lors des tests d'adsorption du MO.

En résumé, cette étude vise à caractériser les échantillons d'argile et à évaluer leur potentiel d'adsorption du MO. Les résultats de ces analyses et tests pourraient avoir des implications importantes dans des domaines tels que le traitement de l'eau, la dépollution de l'environnement et diverses applications industrielles.

2. Analyse préliminaire de l'argile brute

L'analyse qualitative et quantitative de l'argile brute est essentielle pour évaluer sa composition. Le pH renseigne sur son caractère acide ou basique, le taux d'humidité indique la quantité d'eau présente, et le taux de cendres permet de mesurer les matières minérales résiduelles après combustion. Ces informations guident la préparation de l'argile pour l'adsorption du BM. Le tableau suivant englobe ces analyses.

Tableau B.1 : analyse préliminaire d'argile brute.

Analyse	pH	Taux d'humidité	Taux de cendres
Valeur	8	7 %	91 %

3. Caractérisation des argiles avant et après activation

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique). Le diagramme DRX de l'argile brute est illustré par la figure B.1.

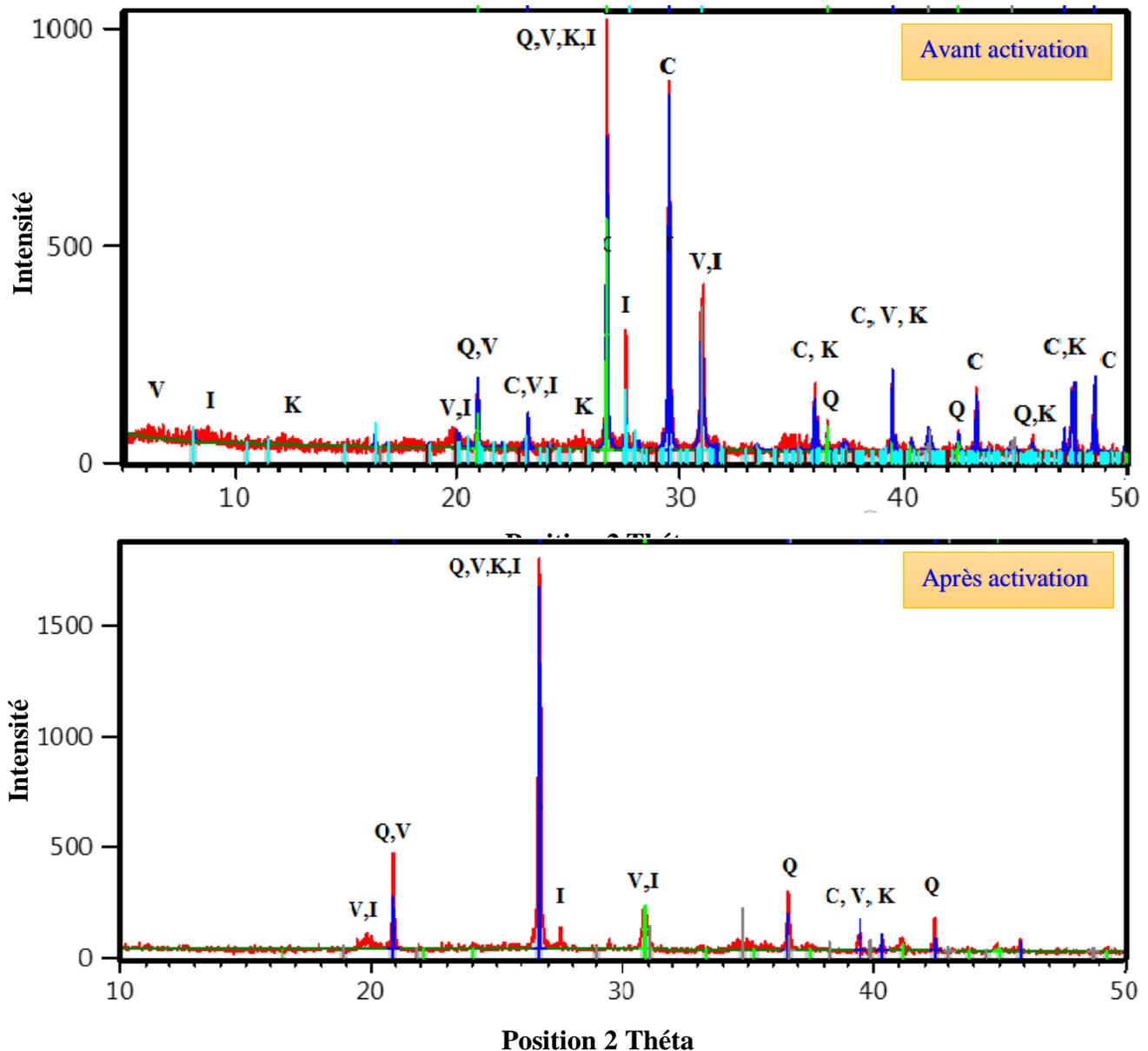


Figure B.1 : Diffraction gramme X de l'argile brute.

Avec K = Kaolinite, I = Illite, Q = Quartz, C= Calcite, V=Vermiculite. L'analyse spectrale indique qu'elle est composée de Quartz (SiO_2), Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$,

L'analyse spectrale révèle que l'argile est composée principalement de Quartz (SiO_2), de Calcite $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, de Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), d'Illite $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2]$ et de vermiculite $[(\text{Mg},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2,4\text{H}_2\text{O}]$.

Il est observé deux pics intenses lors de l'analyse spectrale : l'un correspond à la Calcite et l'autre à un mélange de Quartz, Illite, Kaolinite et Vermiculite, indiquant ainsi la nature hétérogène de notre argile. Ces résultats sont en parfaite cohérence avec les observations au MEB. La fraction argileuse de notre matériau est constituée principalement de Quartz, ainsi que de Calcite en tant que teneurs majeures. Cependant, on remarque que la présence de Calcite diminue après l'activation, ce qui explique l'efficacité de cette étape qui augmente les sites d'adsorption.

Analyse par Infrarouge (IFTR)

L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge FTIR vise à déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces solides. Cette technique complémentaire se concentre généralement sur l'étude des échantillons à l'échelle moléculaire. Dans le cas des argiles, elle permet principalement de mettre en évidence la présence des carbonates et de la matière organique. De plus, elle est souvent utilisée pour caractériser la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. La figure B.2 présente les spectres infrarouges de l'argile étudiée.

Les bandes d'adsorption communes avant et après traitement se situent généralement dans la région de 3600 à 3650 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles structuraux caractéristiques de la kaolinite, de l'illite et de la vermiculite [68]. Les bandes qui apparaissent vers 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée [68-69]. Les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées vers 850 cm^{-1} [69].

Les bandes de vibration de déformation de la liaison Si-O du quartz se manifestent vers 600 cm^{-1} [70,71], tandis que les bandes entre 750 et 800 cm^{-1} proviennent de la liaison Si-O-Al [72]. Le spectre infrarouge de ce solide montre également le signal correspondant à la vibration d'élongation du groupe Si-O-Si de la kaolinite ou du quartz à 1000 cm^{-1} [68]. On remarque également que la bande caractéristique du spectre avant le traitement est bien la bande à 800 cm^{-1} correspondant à la présence de carbonate de calcium CaCO_3 [73], et la bande située entre 1400 et

156900 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des groupes CH_3 dues à la matière organique [74,75].

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés à partir de la diffraction des rayons X (DRX), et ils confirment la présence du quartz, de la kaolinite et de l'illite dans l'argile étudiée.

Le tableau B.1 regroupe les principaux groupements fonctionnels.

Tableau B. 1 : Principales bandes IR caractéristiques de l'argile étudiée.

Les bandes cm^{-1}	Groupements fonctionnels
3600 à 3650	O-H des kaolinite, Illite et vermiculite (élongation)
3300	OH des molécules H_2O absorbées (élongation)
1650	O-H des molécules H_2O absorbées (déformation)
1400 à 1500	C-H (déformation)
1000	Si-O-Si de Kaolinite ou de quartz (déformation)
600	Liaison C-O carbonate de calcium (CaCO_3) (déformation)
750 à 800	Si-O-Al (déformation)
600	Si-O de Quartz (déformation)

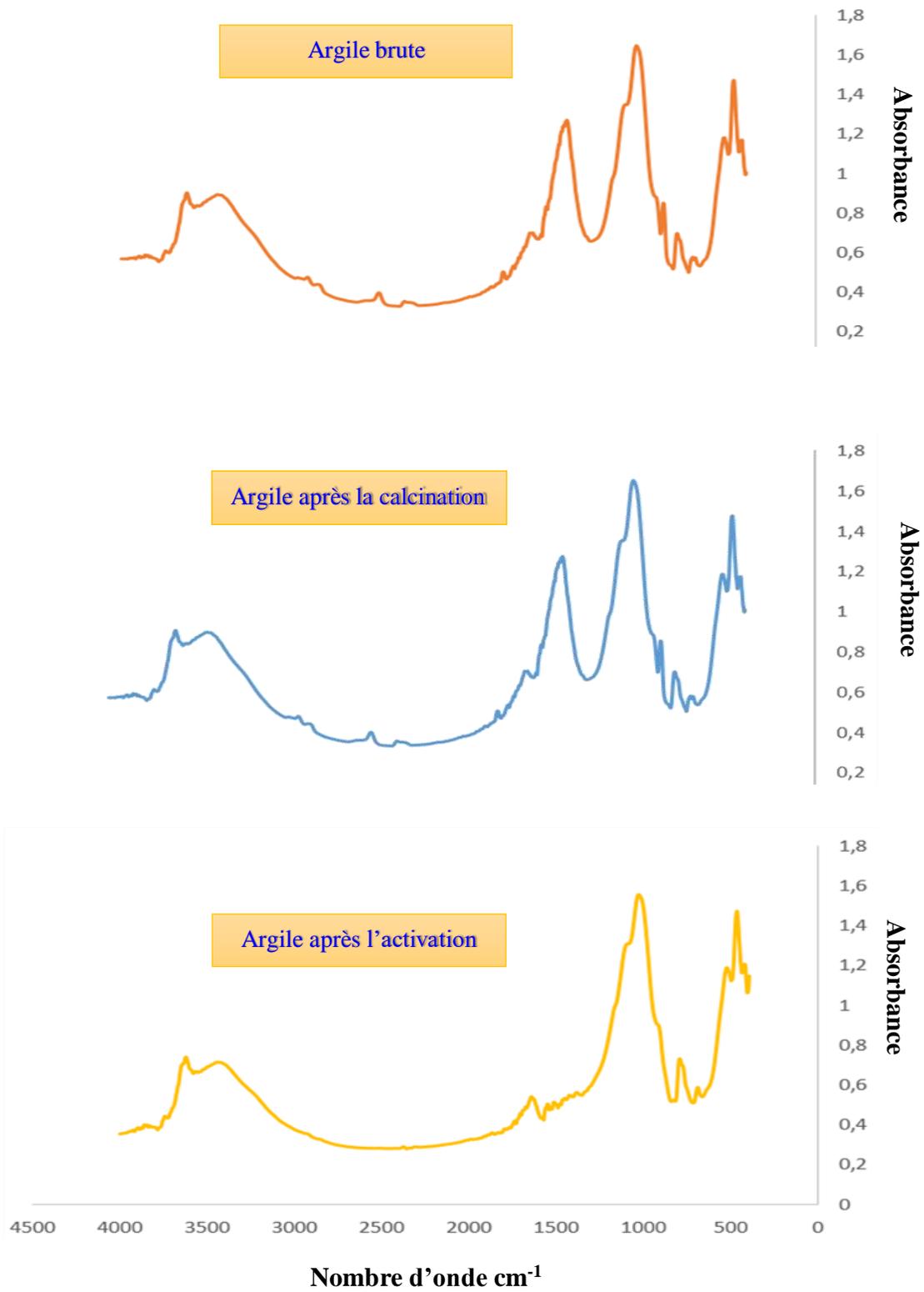


Figure B.2 : Spectres Infrarouges des argiles étudiées.

Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage permet d'observer la texture de l'échantillon argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage de l'échantillon argileux avec des agrandissements différents sont représentées sur la figure B.3. Il s'agit d'une morphologie similaire à ce que nous avons obtenu en DRX.

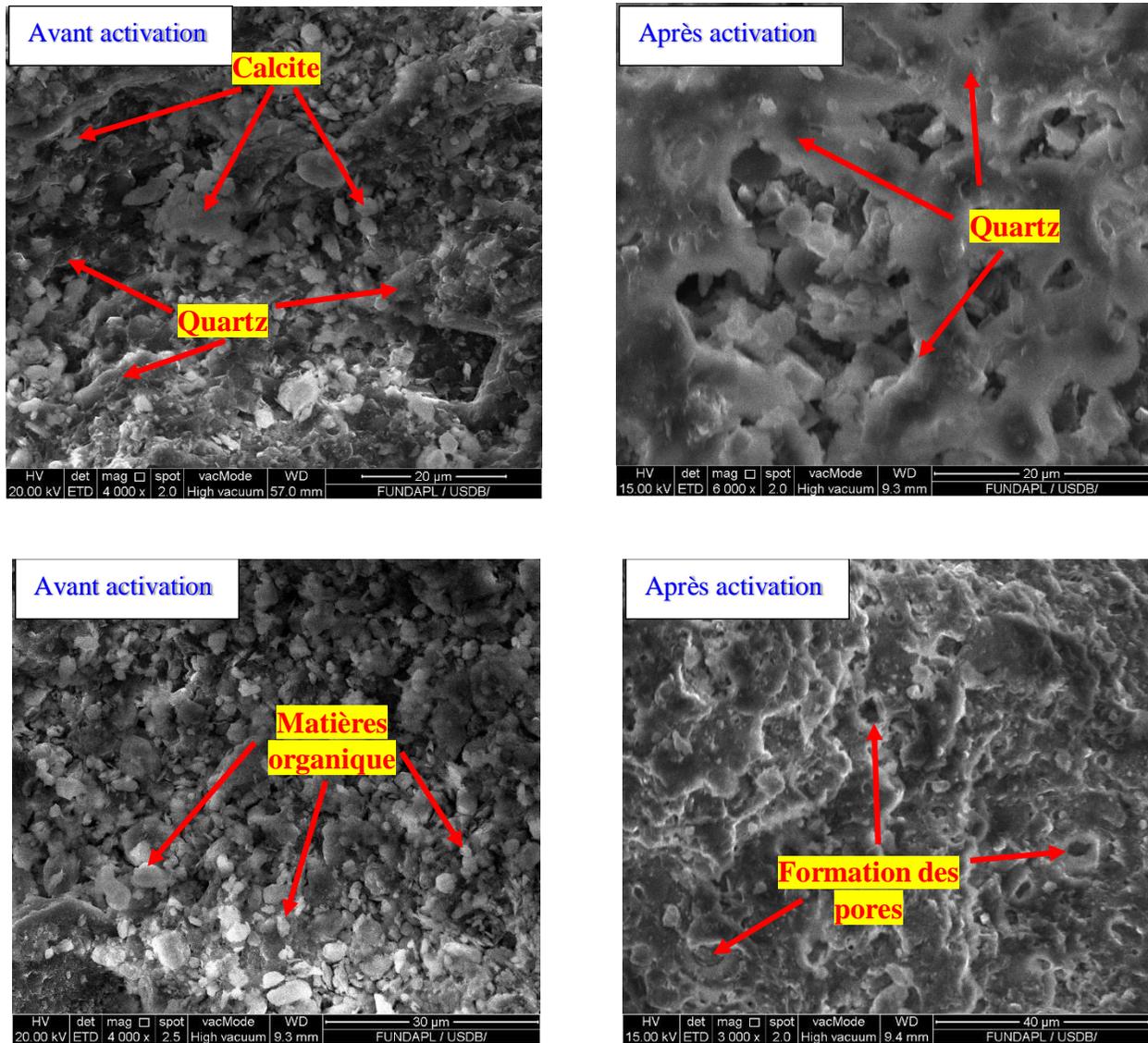


Figure B. 3 : Observations au microscope électronique à balayage de l'argile avant et après activation.

Effectivement, il n'y a aucun doute quant à la présence de carbonates (Calcite) et de Quartz dans l'échantillon. Les carbonates se présentent sous forme d'agrégats bien visibles, tandis que le Quartz se présente sous forme de grains [76,77]. Les observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB) ont permis de mettre en évidence ces caractéristiques morphologiques.

EDX (Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie)

Nous avons réalisé des analyses semi-quantitatives par EDX des échantillons pour déterminer la composition chimique de l'argile avant et après l'activation.

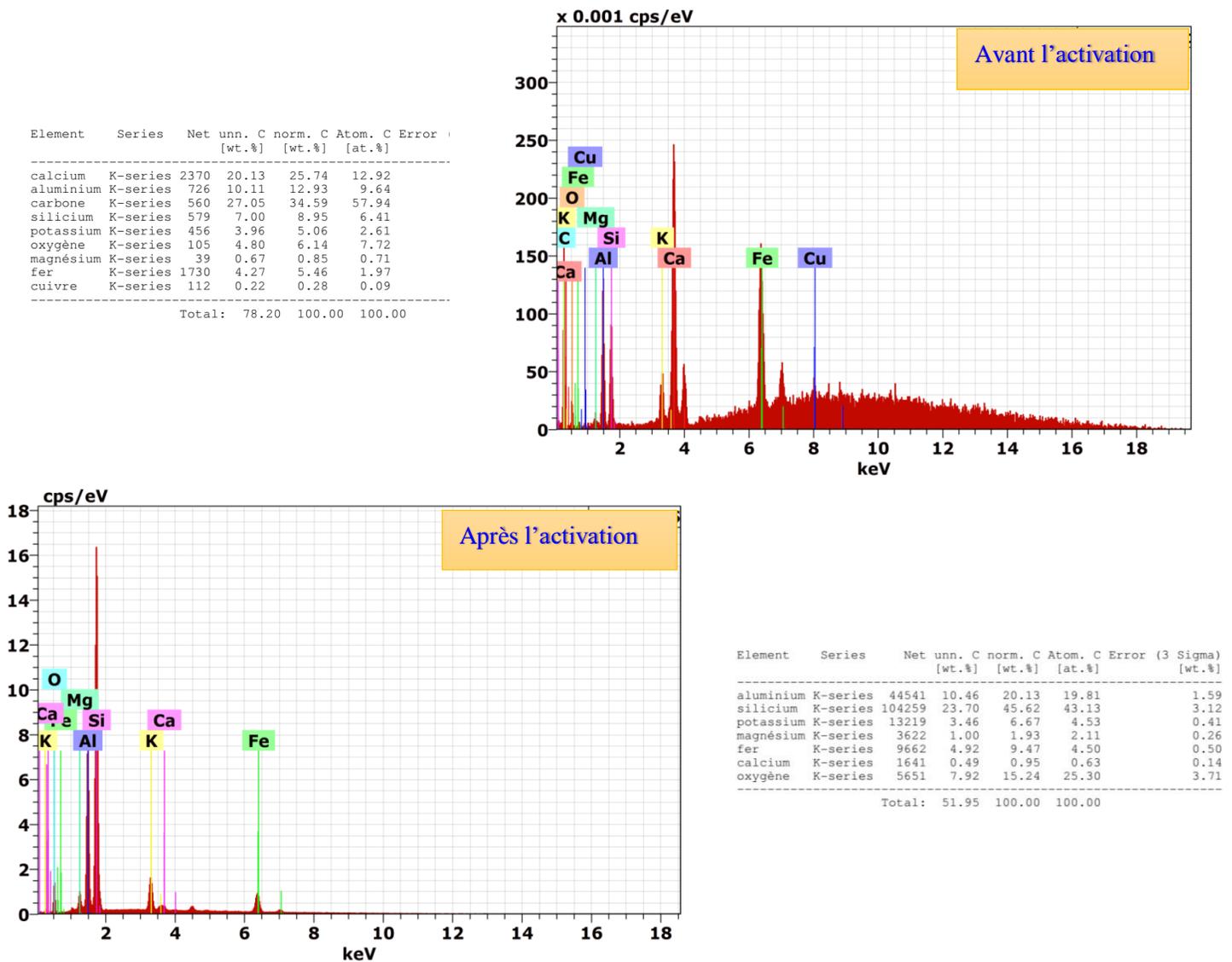


Figure B.4 : Spectre. EDX de l'argile brute avant et après activation.

Les éléments chimiques contenus dans les argiles sont (Si, Al, Mg, Fe, K, P, S, O, Ca, Ti, C). Il convient de noter qu'une forte présence de silicium est principalement due à la présence majoritaire de Quartz dans l'échantillon étudié. La présence de carbone et de calcium est respectivement due à la matière organique et au carbonate (calcite). Après l'activation, le pourcentage de C et de Ca diminue, ce qui peut être interprété comme la formation de pores dans l'argile et l'augmentation des sites d'adsorption. Ces résultats confirment bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X sur poudre, qui ont révélé la présence de ces éléments chimiques sous forme d'oxydes : Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaCO_3 , K_2O .

4. Dépollution et procédure d'analyse

L'élimination de BM présent dans la solution aqueuse est réalisée à l'aide de l'argile activée. Cette étape consiste à mélanger 50 mL de la solution aqueuse contenant notre colorant BM à des concentrations bien connues avec une masse de 10 mg de l'argile utilisée, sous une agitation de 300 tours par minute, à l'aide d'un agitateur magnétique. Le contenu est ensuite séparé par une centrifugeuse sous une agitation de 350 tours par minute. La phase aqueuse est analysée par le spectromètre UV-Visible.

Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption

Le procédé d'adsorption du méthyle d'orange sur l'argile activée peut être influencé par divers paramètres, à savoir : le pH, la température, la vitesse d'agitation, la concentration de l'adsorbât et la masse de l'adsorbant. Dans cette partie, nous nous basons sur le temps de contact, la concentration initiale de MO, le pH du milieu et la masse de l'argile activée.

Cinétiques des différentes tailles d'argile activée (temps de contact)

Le temps nécessaire pour atteindre l'élimination maximale du BM en phase aqueuse par notre adsorbant en milieu neutre est déterminé expérimentalement. Nous fixons la concentration initiale de notre polluant à 5 mg/L avec une quantité de 10 mg d'argile activée. Le temps adéquat est le temps à partir duquel le rendement d'élimination est maximal. La figure suivante montre l'évolution de l'absorbance en fonction du temps.

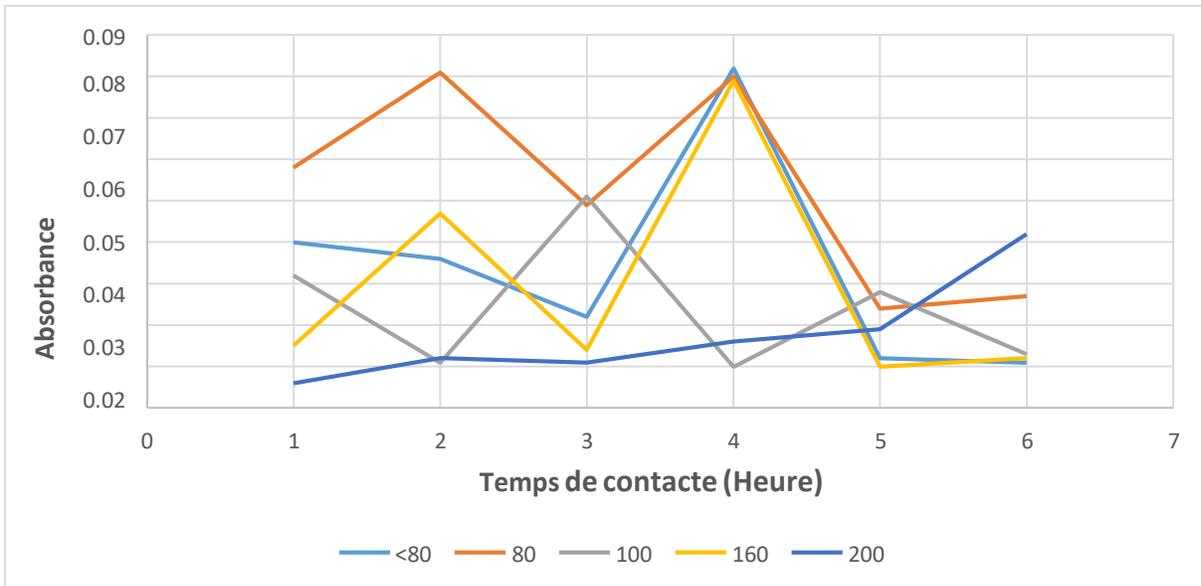


Figure B. 6 : La variation de l’absorbance des différentes tailles d’Argile activé en fonction de la durée (temps de contact).

($m= 10 \text{ mg}$, $C_0= 5 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=5.5$, $\omega=300 \text{ tr/min}$, $T=25^\circ\text{C}$).

Le temps nécessaire pour l’élimination le maximum du BM en milieu neutre est varié selon le diamètre de la fraction d’argile utilisée. Le tableau B.2 suivant regroupe les résultats de meilleure heure de procédé de cinétique :

Tableau B. 2 : Les résultats de meilleure heure de procédé de cinétique.

Diamètre (μm)	< 80	80	100	160	200
Ci (mg/L)	5	5	5	5	5
Durée (heure)	5	5	5	2	1
Ce (mg/L)	0,06	0,12	0,14	0,08	0,03
Qe (mg/g)	24,69	24,38	24,28	24,61	24,84
Rendement (%)	98,76	97,52	97,10	98,45	99,38

D’après les résultats illustrés dans le tableau B.2 pour un milieu neutre, l’étude de l’effet du temps sur l’adsorption du bleu de méthylène montre que le meilleur temps de procédé cinétique est d’une heure, correspondant à un rendement d’élimination maximal de 99,38% pour un diamètre de particules égal à 200 μm . Cependant, même avec des diamètres inférieurs à 200 μm , on observe également de bons rendements variant entre 97% et 98%, mais avec des temps de contact assez élevés.

La principale explication de ce phénomène est que le pH neutre du milieu, ayant une valeur de 5,5, est favorable, car il est supérieur à la valeur de 4 du pH_{PZC} (pH de point de charge nulle) de l'argile. Un pH supérieur à cette valeur permet de donner une charge négative à la surface de notre solide, ce qui augmente l'attraction électrostatique entre l'argile activée et notre colorant cationique (ayant une charge positive). On peut également conclure que dans ce cas, le problème de l'encombrement des sites d'adsorption est négligeable, et les sites d'adsorption sont disponibles et vacants.

Influence du pH

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le pH du milieu est directement lié à l'état de la charge superficielle de l'argile ainsi que celle du BM. Son effet sur l'adsorption de BM a été abordé en utilisant les mêmes rapports solide-liquide que ceux de l'étude cinétique. La concentration initiale de BM a été fixée à 5 mg/L. Le pH a été ajusté à des valeurs désirées en ajoutant de l' HNO_3 (0,1N) pour obtenir un pH acide et du NaOH (0,1N) pour créer deux milieux : l'un avec un pH acide égal à 4,5, juste supérieur à pH_{PZC} , et l'autre avec un pH égal à 10 pour favoriser un milieu purement alcalin. Le tableau suivant regroupe les résultats de l'influence du pH sur le procédé d'adsorption de BM dans la solution.

Tableau B. 3 : Les résultats de l'Influence du pH sur le procédé d'adsorption de BM dans la solution.

Milieu	Acide (pH = 4,5)				
Diamètre (μm)	< 80	80	100	160	200
C_i (mg/L)	5	5	5	5	5
Durée (heure)	5	5	5	2	1
C_e (mg/L)	0,19	0,17	0,13	0,18	0,07
Q_e (mg/g)	24,05	24,14	24,33	24,11	24,66
Rendement (%)	96,21	96,57	97,31	96,45	98,65
Milieu	basique (pH = 10)				
Diamètre (μm)	< 80	80	100	160	200
C_i (mg/L)	5	5	5	5	5
Durée (heure)	5	5	5	2	1
C_e (mg/L)	0,44	0,28	0,24	0,20	0,07
Q_e (mg/g)	22,80	23,59	23,78	23,99	24,63
Rendement (%)	91,19	94,37	95,11	95,96	98,53

Selon les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, qui représente la variation du rendement de l'adsorption de BM en fonction des diamètres, on observe que la rétention de BM par l'argile activée est favorable à pH acide avec un taux d'élimination de 98,65 %. Cela s'explique par le fait que le pH=4,5 est supérieur à la valeur de pH_{PZC} , ce qui signifie que l'argile activée est chargée négativement, favorisant ainsi l'attraction électrostatique du colorant cationique (BM).

Les résultats montrant les meilleurs rendements entre les trois milieux pour le diamètre de 200 μm sont illustrés dans le tableau B.4 ci-dessous :

Tableau B.4 : Les résultats de meilleur rendement pour les trois milieux à diamètre de 200 μm

Diamètre (μm)	200		
pH de milieu	4,5	5,5	10
Rendement (%)	98,65	99,38	98,53

D'après les résultats des taux d'élimination pour le diamètre de 200 μm , on a trouvé que le meilleur rendement est obtenu à pH égal à 5,5. À pH=4,5, les charges négatives de l'argile activée sont inférieures par rapport à celles à pH=5,5, car la valeur de ce dernier est loin de pH_{PZC} , ce qui augmente la charge négative. En revanche, avec un pH égal à 10, le milieu est basique. La charge négative de surface de l'argile activée augmente et l'attraction électrostatique progresse. Normalement, l'adsorption devrait être favorisée par rapport à pH=5,5. Cependant, ce phénomène s'explique au milieu alcalin par la présence d'ions hydroxyde qui entrent en compétition avec notre colorant cationique, ce qui peut réduire l'efficacité de l'adsorption.

Cette étude est menée afin de déterminer les quantités de BM fixées par l'adsorbât depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre dynamique. Toutes les conditions opératoires sont conservées constantes, on fait varier uniquement la concentration initiale du BM de 5 à 30 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau B. 5

Tableau B. 5 : Les résultats d'influence de la concentration initiale du BM.

Milieu	Neutre (pH = 5,5)					
Durée (heure)	5			5		
Diamètre (μm)	< 80			80		
C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	Rendement (%)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	Rendement (%)
5	0,06	24,69	98,76	0,12	24,38	97,52
10	0,19	49,07	98,14	0,30	48,50	97,00
15	0,33	73,37	97,83	0,06	74,72	99,62
20	0,67	96,64	96,64	0,20	99,02	99,02
25	0,67	121,64	97,31	0,10	124,51	99,61

Milieu	Neutre (pH = 5,5)								
Durée (heure)	5			2			1		
Diamètre (μm)	100			160			200		
C_i (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	Rendement (%)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	Rendement (%)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/g)	Rendement (%)
5	0,24	23,78	95,13	0,14	24,28	97,10	0,03	24,84	99,38
10	3,98	30,12	60,25	1,96	40,19	80,38	0,17	49,15	98,29
15	0,22	73,89	98,52	2,80	61,02	81,37	0,14	74,28	99,03
20	0,16	99,22	99,22	0,38	98,11	98,11	0,42	97,88	97,88
25	0,26	123,68	98,94	0,79	121,07	96,85	4,16	104,19	83,35

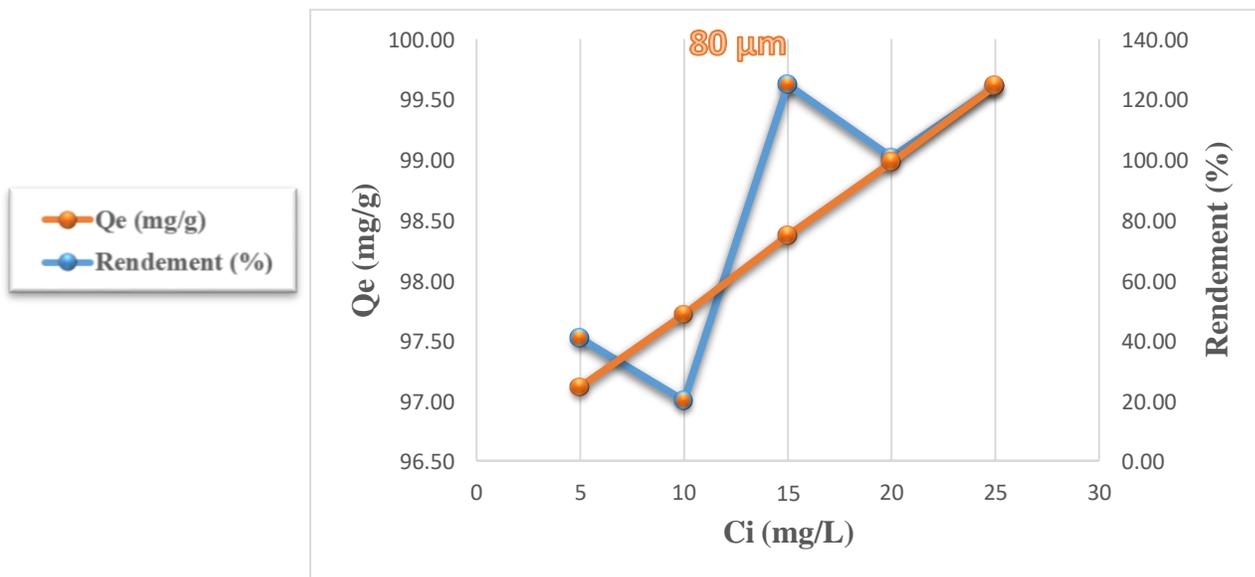
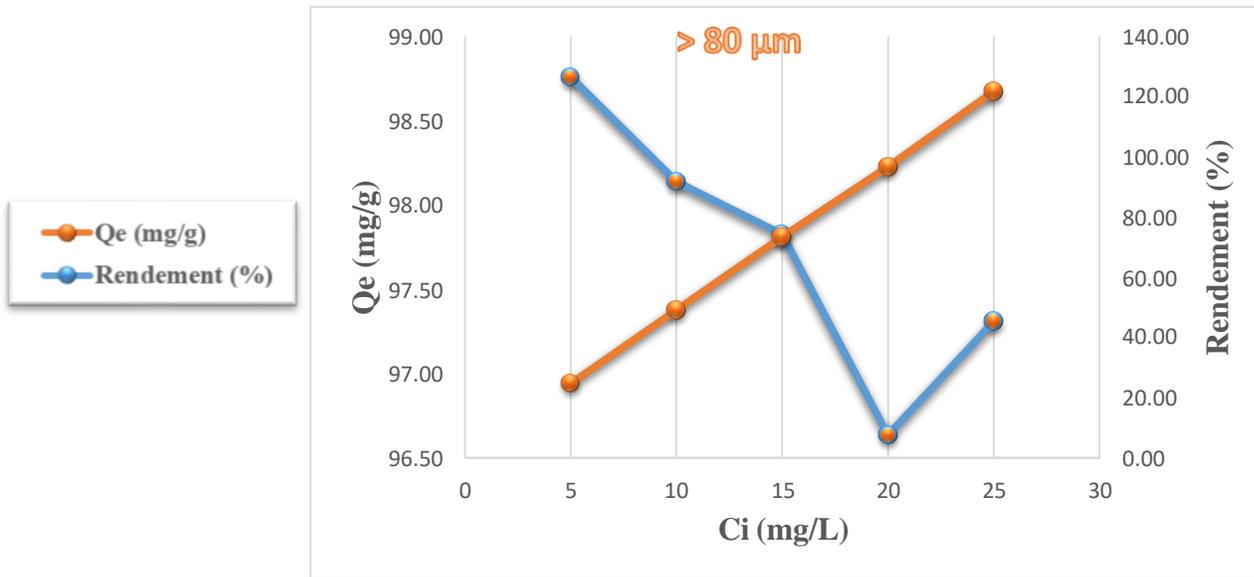


Figure B.7 : Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la concentration initiale du BM pour les diamètres : < 80 et 80 μm

(Masse de l'adsorbant = 10 mg ; Temps de contact 5 heure ; milieu basique ; T=25°C et w=300 tr/min).

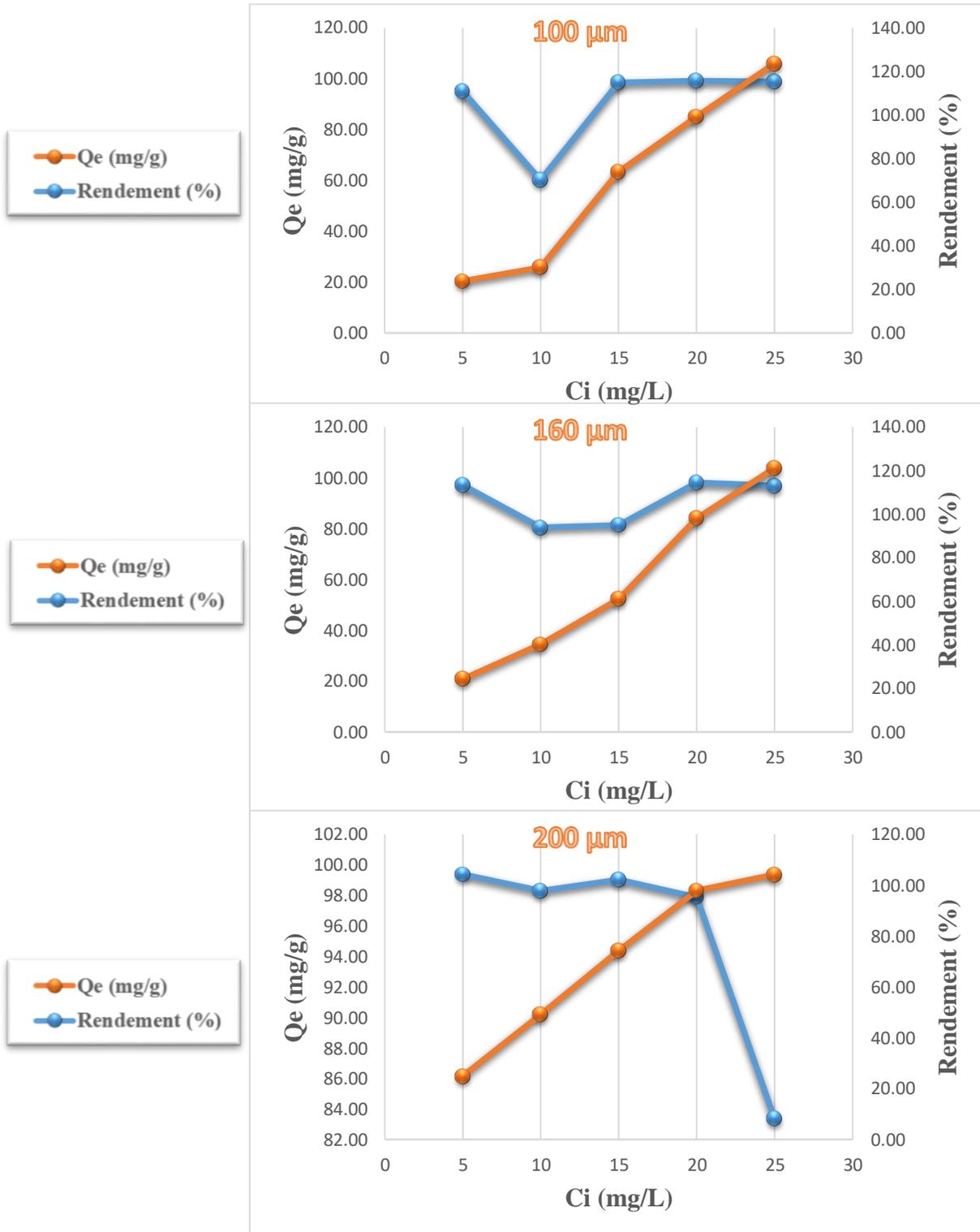


Figure B.8 : Evolution de la quantité adsorbée et le rendement en fonction de la concentration initiale du BM pour les diamètres : 100, 160 et 200 μm

(Masse de l'adsorbant = 10 mg ; Temps de contacte 1 heure ; milieu basique ; $T=25^{\circ}\text{C}$ et $w=300$ tr/min).

D'après les résultats des figures B.7 et B.8, on constate que la quantité de BM retenue par l'adsorbant est plus élevée, et le mécanisme d'adsorption est plus efficace, avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Cependant, le taux d'élimination est important à des concentrations de 5, 15, 20, 20 et 5 pour les diamètres successivement inférieurs à 80, 80, 100, 160 et 200 μm .

La quantité de BM adsorbée par unité de masse des particules d'argile (mg/g) a augmenté avec la concentration initiale jusqu'à 25 mg/L. Ce phénomène est expliqué par la présence d'une grande surface d'argile et, par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs vacants jusqu'à cette concentration pour tous les diamètres. En revanche, le rendement est proportionnel dans les faibles concentrations à la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

Les capacités d'adsorption maximales pour le BM sont atteintes lorsque la surface d'échange augmente avec les grands diamètres. Le grand rendement est de 99,62% pour le diamètre de 80 μm , ce qui en fait la fraction la plus efficace pour l'adsorption du BM.

Etablissement des isothermes simple d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été réalisée en représentant la quantité de colorant BM à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution de BM à pH acide et à une température ambiante (25°C). Le tableau suivant regroupe les valeurs utilisées pour les calculs de deux modèles de Langmuir et Freundlich qui expliquent les interactions entre le BM et l'Argile activé à diamètre 80 μm .

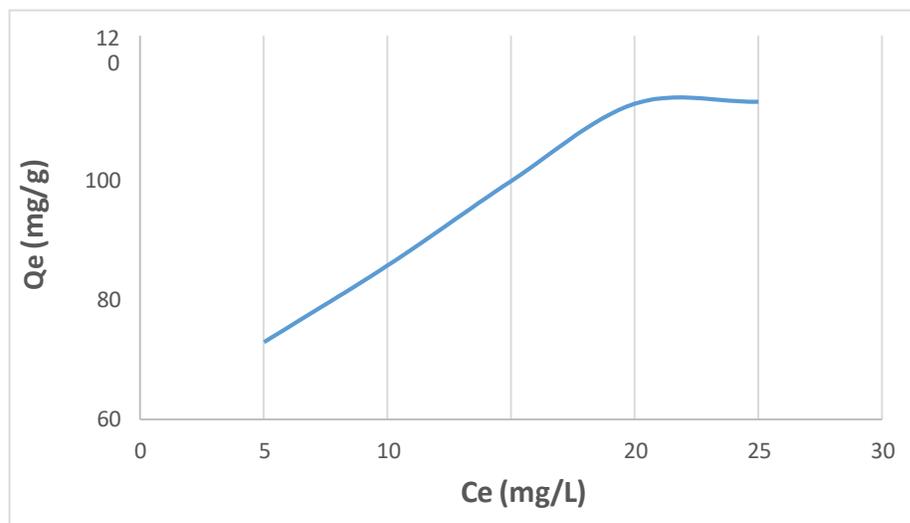


Figure B. 9 : Isotherme d'adsorption de BM sur l'argile activée de diamètre 80 μm .

D'après l'allure de l'isotherme, elle est de classe C. Cette classe se caractérise par une partition constante entre la solution de BM et l'argile activée jusqu'à un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption. La linéarité observée indique que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci suggère que les sites sont créés au cours de l'adsorption et que les molécules de BM sont capables de modifier la texture de l'argile activée.

Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire l'isotherme d'adsorption du BM sur l'argile, nous avons étudié les isothermes mentionnées dans la partie théorique.

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile activée par le modèle de Langmuir a été réalisée avec la forme linéarisée : $C_e / Q_e = f(C_e)$. De même, pour le modèle de Freundlich, nous avons utilisé la formule linéaire suivante : $\log Q_e = f(\log C_e)$.

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du BM par l'argile activée, selon le modèle de Freundlich, sont présentés sur les figures B.10 et B.11. Et les valeurs numériques des paramètres pour les mêmes modèles étudiés, sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau B.6 : Les valeurs numériques des paramètres pour les isothermes d'adsorptions étudiées.

Modèle	Paramètres	Les valeurs
Langmuir	R^2	0,9904
	Q_{\max} (mg/g)	104,17
	K_L (L/g)	4,36
Freundlich	R^2	0,1618
	n_f	2,15
	K_f (L/g)	71,8

Les valeurs numériques de Q_{\max} , K_L , K_f et n_f calculées respectivement à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite, sont données dans le tableau ci-avant. La valeur numérique de n , comprise entre 1 et 10, indique que l'adsorption du BM sur l'argile activée est favorable.

Les résultats obtenus pour le diamètre de 80 μm ont été modélisés par deux modèles d'adsorption : Langmuir et Freundlich. Ces deux modèles constituent des outils largement

sollicités pour l'élucidation du mécanisme d'adsorption et la quantification de l'affinité adsorbant/adsorbât. Les figures B.10 et B.11 représente les isothermes d'adsorption de BM par l'argile activée. On observe que l'adsorption du BM par unité de masse de l'adsorbant est décrite d'une manière satisfaisante par le modèle de Langmuir ($R^2= 0,9904$). Cela implique qu'on a une distribution de sites homogènes et localisés des sites d'adsorption, et le modèle de Langmuir semble être le mieux adapté pour décrire l'adsorption du BM par l'argile étudiée. Le $R^2=0,1618$ du modèle empirique de Freundlich reflète que la nature de la surface de ce solide n'est pas homogène.

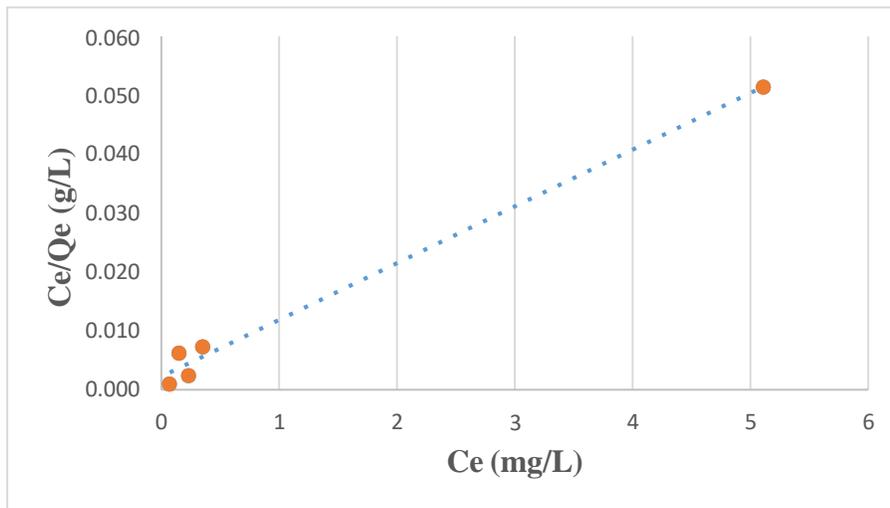


Figure B. 10 : Isothermes linéaire expérimentales d'adsorption simulée par le modèle de Langmuir du BM sur l'argile activé de diamètre 80 μm

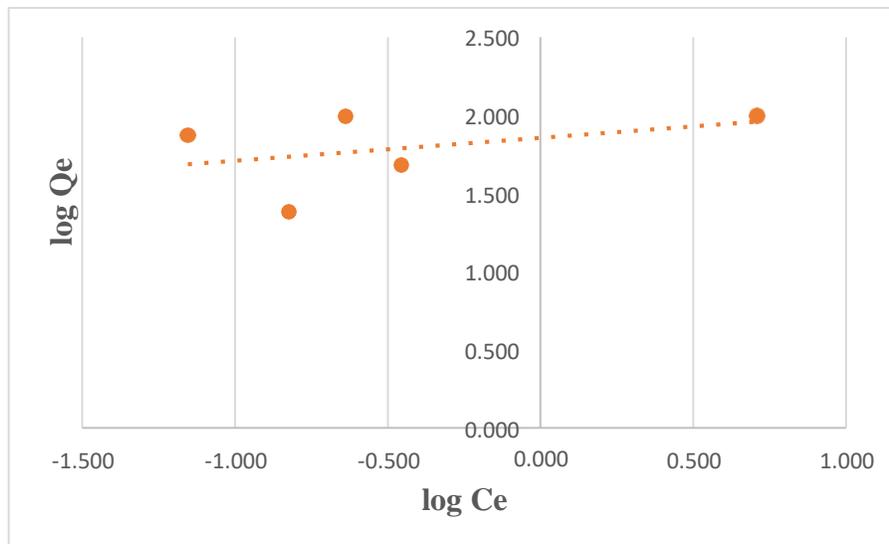


Figure B. 11 : Isothermes linéaire expérimentales d'adsorption simulée par le modèle de Freundlich du BM sur l'argile activé de diamètre 80 μm

5. Conclusion des résultats

Les résultats des influences de quelques paramètres agissant sur l'adsorption de BM par l'argile activée, sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau B. 6 : Les résultats des influences de quelques paramètres agissant sur l'adsorption de BM par l'argile activée :

Vitesse d'agitation (tr/min)		300				
Diamètre (μm)		< 80	80	100	160	200
Paramètre	Durée (heure)	5	5	2	1	5
	pH de milieu modification	5,5				
	C_i (mg/L)	5	15	20	20	5
Rendement (%)		98,76	99,62	99,22	98,11	99,38

La variation des rendements est négligeable entre eux, mais le diamètre qui donne un grand taux d'élimination c'est bien le 80 μm .

Effectivement, la variation des rendements est négligeable entre les autres diamètres testés, mais il est clair que le diamètre qui donne le plus grand taux d'élimination est celui de 80 μm . Cela indique que les particules d'argile de 80 μm sont plus efficaces pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) par rapport aux autres diamètres. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la taille des particules d'argile dans le processus d'adsorption et montrent que le diamètre de 80 μm est le plus favorable pour cette application spécifique.

Conclusion générale



Conclusion

L'objectif de ce travail était la caractérisation physico-chimique de l'argile naturelle algérienne (cas de RABTA W de Bordj Bou Arreridj) et leur valorisation dans l'élimination des polluants organiques à partir des solutions aqueuses. Cette étude nous a permis de tirer des conclusions sur les propriétés physico-chimiques de l'argile naturelle et sur la nature des interactions qui s'établissent entre un polluant inorganique (colorants cationiques) à la surface de l'argile étudiée, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux.

La détermination de la composition minéralogique de ces matériaux a été réalisée par la diffraction des rayons X. D'après les diagrammes de diffraction obtenus avant et après l'activation, on observe que les pics deviennent plus intenses après l'activation, ce qui confirme la cristallinité du milieu. Le DRX a montré la présence de la Kaolinite, de l'Illite et de la vermiculite dans l'argile, le quartz étant le minéral associé le plus important en accord avec sa fine granulométrie et sa cristallinité. La calcite est trouvée avec une teneur importante avant l'activation.

L'étude structurale de l'argile par la spectroscopie infrarouge a révélé une cohérence avec les résultats obtenus par les analyses de DRX. La présence de la kaolinite et du quartz a été bien confirmée, tandis que les carbonates et la matière organique ont été détectés avant le traitement. La FTIR confirme les résultats de DRX pour la présence du quartz, de la kaolinite et de l'illite dans l'argile étudiée.

Le MEB (microscopie électronique à balayage) donne une morphologie similaire à ce que nous avons obtenu en DRX et FTIR. L'EDX (analyse spectrométrique par dispersion d'énergie) a noté une forte présence de silicium dans l'échantillon étudié, confirmant ainsi les analyses de DRX et FTIR pour la diminution du carbone et de la matière organique après l'activation.

L'adsorption du BM par les argiles a été étudiée en tenant compte du temps, du pH et de la concentration initiale de BM. Cette adsorption dépend de la nature hétérogène de la surface des solides et de leurs propriétés physico-chimiques. L'étude de l'effet du pH sur la rétention du BM par l'argile a montré une nette amélioration de la quantité d'adsorption en milieu pH=5,5 (supérieur au pH_{PZC}), ce qui indique que les conditions électrostatiques favorisent les fortes attractions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption établies

ont montré une parfaite corrélation avec le modèle de Langmuir, tandis que le modèle empirique de Freundlich a montré une corrélation plus faible, indiquant son inapplicabilité. La composition chimique de l'argile joue un rôle déterminant dans les interactions entre le BM et la surface de l'argile. Ainsi, ce matériau peut être efficacement utilisé dans le traitement des eaux polluées par le BM.

Un des objectifs partiels de notre travail était la caractérisation de l'adsorption des colorants. L'étude de l'élimination des colorants cationiques par l'argile a été réalisée en analysant les variations en fonction du temps, du pH et de la concentration initiale en colorant.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives pour notre solide étudié. Le contrôle de la charge superficielle est un paramètre important à explorer dans le futur, en modifiant progressivement les argiles via l'intercalation des surfactants. Une étude en régime dynamique permettra de mieux se rapprocher des conditions de traitement réel afin d'envisager une application future de ces matériaux à l'échelle des stations de traitement des effluents industriels. L'eau traitée pourra être valorisée dans l'irrigation des zones vertes ou dans le nettoyage des équipements industriels. Par ailleurs, l'étude de la régénération de la surface des argiles ou l'incorporation d'une étape de dégradation ou de photo-dégradation des polluants organiques seront également envisagées comme suite légitime à ce travail.