

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT HYDRAULIQUE**

N° : .....



**DOMAINE : SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
FILIERE : HYDRAULIQUE  
OPTION : RESSOURCES HYDRAULIQUES**

**Mémoire présenté pour  
l'obtention Du diplôme de Master  
Académique**

**Par:**

**Bekkouche Ihab**

**Djedili Fouad**

**Intitulé**

**Elimination d'un polluant organique de l'eau par adsorption**

**Soutenu devant le jury composé de:**

		Université M'sila	Président
Guemache Abderezak	MCB	Université M'sila	Rapporteur
		Université M'sila	Examineur

**Année universitaire:2020/2021**

# *Remerciements*

*Nous remercions Allah le tout puissant, d'avoir nous donner les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous tenons à remercier très sincèrement Monsieur **GEUMACHE ABDEREZAK** maitre de conférences à l'université Mohamed Boudiaf de M'sila. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du Master, nous avons beaucoup appris avec lui tout au long de ces années d'études.*

*Enfin, nous remercions ,tous mes amis et mes collègues, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu durant la réalisation de ce travail.*

*Merci à tous*

## إهداء

إلى من أفضّلها على نفسي، ولمَ لا؛ فلقد ضحّت من أجلي  
ولم تدّخر جُهدًا في سبيل إسعادي على الدّوام  
(أمي الحبيبة).

نسير في دروب الحياة، ويبقى من يُسيطر على أذهاننا في  
كل مسلك نسلكه  
صاحب الوجه الطيب، والأفعال الحسنة.  
فلم يبخل عليّ طيلة حياته  
(والدي العزيز).

إلى أصدقائي، وجميع من وقفوا بجواري وساعدوني (هاجر)  
بكل ما يملكون، وفي أصعدة كثيرة الى الزملاء وما فتؤو زملاء  
الى اخوتي ايمن اسامة صابر طارق صديق الياس عبد الهادي  
وكل صديق نسيناه  
أقدّم لكم هذا البحث، خاتمة تخرجي .... ايهاب

# DIDECACE

Je dédie ce modeste travail à toutes les  
personnes qui me

sont chères, mes deux chers parents pour leurs  
soutiens,

A tous ma grande famille **DJEDILI** .

Sans oublier tous mes amis **YACINE  
GHERAB ,CHERGUI MOUSSA ,DJEDILI  
MOHAMED ,**

A tous mes collègues de promotion de 2021.

**{DJEDILI ,Fouad}**

# Sommaire

## Liste d'Abréviation

## Liste des figures

## Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I :RechercheBibliographie

I.1 Les adsorbants.....	3
I 1.1. définition de l'adsorption.....	3
I.1.2. Charbons actifs.....	3
I.1.3. Le charbon actif comme adsorbant.....	4
I.1.4. Les caractéristiques de charbon actif:.....	4
I.1.5. Les différentes formes du charbon actif.....	4
I.1.5.1. Les charbons actifs en grain (CAG).....	4
I.1.5.2. Les charbons actifs en tissu (CAT).....	5
I.1.5.3. Les charbons actifs en poudre (CAP).....	5
I.2. Les propriétés des adsorbants.....	6
I.2.1. Structure poreuse ( Texture ).....	6
I.2. 2. La surface spécifique.....	6
I.2.3. Utilisations du charbon actif.....	7
I.2.3. Utilisation de CAP et CAG.....	8
I.2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP):.....	8
I.2.3.2- Charbon actif en grain (CAG):.....	8
I.2.4. Principales applications.....	8
I.3.1. Les argiles.....	8
I.3. Argiles et minéraux argileux.....	8
I.3.2. Structure des minéraux argileux.....	9

I.3.3. Classification des minéraux argileux.....	10
I.3.4. Type de feuillet.....	10
I.3.4.1. Minéraux à (7Å ou de type 1/1 (TO)).....	10
I.3.4.2. L'illite.....	11
I.3.4.3. Les smectites.....	12
I.3.4.4. Minéraux interstratifiés.....	12
I.3.4.5.les argiles fibreuses.....	13
I.3.5. Charge globale du feuillet.....	13
I.4. Les adsorbats.....	14
I.4.1. Définition de l'adsorption.....	15
I.4.2. Les colorants.....	15
I.4.3.Corrélation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	16
I.4.4. Classification des colorants.....	17
I.4.4.1.Classification chimique.....	17
I.4.4.2.Classification tinctoriale.....	17
I.4.5.Les colorants azoïques.....	18
I.4.5.1.Les colorants nitrés et nitrosés.....	18
I.4.5.2.Les colorants indigoïdes.....	18
I.4.5.3.Les colorants xanthènes.....	18
I.4.5.4.Les colorants anthraquinoniques.....	18
I.4.6. Procédés d'élimination des colorants:.....	18
I.5. Caractéristiques des colorants.....	19
I.5.1.Bleu de méthylène.....	19
I.5.2. Vert brillant:.....	19
I.6. Spectres d'absorption en UV-visible.....	20
I.6.1. Préparation des solutions de colorants BM et VB.....	20
I.7. Le vert de méthyle.....	20
I.7.1. Utilisation.....	22
I.8. La pollution et les polluants organiques.....	22
I.8.1. La pollution des eaux.....	22

I.8.2. La pollution naturelle :.....	23
I.8.3La pollution industrielle.....	24
I.8.3.1. Selon l'activité industrielle.....	25
I.8.4. Les principaux types de polluants.....	26
Références bibliographiques.....	25

## **Chapitre II: les phénomènes d'adsorption**

II -1 Introduction:.....	29
II -2 Types d'adsorption.....	30
II -2-1 Adsorption chimique.....	30
II -2-2 Adsorption physique: (ou physisorption.).....	30
II -3 Cinétique d'adsorption.....	31
II.4.Le paramètre de l'adsorption.....	31
II.5. Importance de l'adsorption.....	32
II.6 Les applications de l'adsorption.....	32
II.7. Isothermes d'adsorption.....	33
1-7-1 Classification des isothermes d'adsorption.....	33
II.8 Modélisation d'adsorption.....	34
II.8.1.Le modèle de Freundlich.....	34
II.8.2.Modèle de Langmuir.....	35
II.9. Cinétique d'adsorption.....	35
II.9.1 Cinétique de premier ordre.....	35
Références Bibliographiques.....	37

## **Chapitre III : Méthodes de caractérisations spectroscopie et structurales**

III .1.Méthodes de caractérisations spectroscopie et structurales.....	38
III .2.spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier(FTIR).....	38
III .3.Diffraction des rayons X.....	39
III .4Analyse des composés organiques par spectrophotométrie UV/Visible.....	40
III .5.La mesure d'absorbance.....	41
III .6.La pH métrie .....	43
Références bibliographique.....	44

## **Chapitre IV : Etude de l'élimination du colorant vert de méthyle en phase hétérogène**

IV.1. Propriétés spectrales des adsorbants.....	45
IV.2. Diffraction des rayons X.....	45
IV.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	47
IV.4. Caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle.....	48
IV.5. Courbe d'étalonnage de la solution.....	49
IV.6. Etude d'adsorption du vert de méthyle sur l'argile brute et le charbon activé.....	51
IV.7. Cinétique d'adsorption.....	52
IV.8. Effet de la masse de l'adsorbant sur la concentration à l'équilibre de l'adsorbé.....	52
IV.9. L'influence du temps.....	53
IV.10. Taux de décoloration de l'vert de méthyle sur l'argile brute et charbon activé.....	57
IV.11. L'effet du pH.....	58
IV.12. Modèles cinétiques d'adsorption.....	60
Références Bibliographiques.....	62
Conclusion générale.....	63

## Notations alphanumériques

ADN	Acide Désoxyribonucléique
ARN	Acide Ribonucléique
CA	Charbons Actifs
CAT	Charbon Actif Tissu
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Grain
CEC	Capacité d'Echange Cationique
CO	Cobalt-Platine
CT	Siliceuses
I.U.P.A.C	International Union of Pure and Applied Chemistry
MO	Matière Organique
MOF	Matière Organique Fermentescible
PH	Potentiel Hydrogène
UV	Ultra-Violet
XRD	Diffraction des Rayons X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
A	Absorbance;
$\epsilon$	le coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ;
l	la largeur de cuve en cm ;
c	la concentration de la solution en mol/L.

$(\lambda_{\max})$	Longueur d'absorbance maximale
$C_0$	Concentration initiale en mg/l
$C_e$	Concentration du surnageant à l'équilibre en mg/l
$C_t$	Concentration du surnageant à l'instant t en mg/l
$M$	masse d'argile introduite en g
$V :$	Volume total de l'échantillon en L
$Q_{ads} :$	Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en mg/g
$q_m$	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
$K :$	Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant (L/mg)

# LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Figure I.1	CA en grain(CAG)	05
Figure I.2	CA en tissu (CAT)	05
Figure I.3	CA en poudre(CAP)	06
Figure I.4	Représentation schématique des différents types de pores	06
Figure I.5	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	07
Figure I.6	représentation des couches tétraédrique et octaèdre	10
Figure I.7	Représentation schématique de la structure de la kaolinite	11
Figure I.8	Modèle structurale l'illite	12
Figure I.9	Modèle argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite	13
Figure I.10	Représentation modèle de stern	14
Figure I.11	Structure chimique du l'azoïques	18
Figure I.12	Structure chimique du bleu de méthylène	19
Figure I.13	Structures chimiques(a) bleu de méthylène b) vert brillant	20
Figure I.14	Spectres d'absorption en UV-visible des (a) BM, (b) VB et (c) mélange	21
<b>Chapitre II</b>		
Figure II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	29
Figure II.2	Caractéristique d'adsorption	32
Figure II.3	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	33

### Chapitre III

Figure III.1	La spectroscopie infrarouge	38
Figure III.2	Diffraction X'pert Pro (Panalytical)	40
Figure III.3	Le spectrophotomètre UV-visible	41
Figure III.4	Schéma de principe d'un spectrophotomètre	42
Figure III.5	Le pH métrie	43

### Chapitre IV

Figure IV.1	Diffraction de l'argile brute	45
Figure IV.2	Spectre IR de l'argile brute	46
Figure IV.3	Longueur d'absorbance ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant vert de méthyle	48
Figure IV.4	Courbe d'étalonnage du colorant vert de méthyle	50
Figure IV.5	Effet de la masse du solide sur la concentration à l'équilibre	52
Figure IV.6	L'influence du temps sur l'élimination du vert de méthyle	53
Figure IV.7	Taux de décoloration de vert de méthyle sur l'argile brute et charbon activé	50
Figure IV.8	Effet du pH sur la décoloration du vert de méthyle	51
Figure IV.9	Isotherme d'adsorption modèle de Freundlich	52
Figure IV.10	Isotherme d'adsorption modèle Langmuir	53

# LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
<b>Chapitre I</b>		
Tableau I.1	Les longueurs absorbées avec les colorants de chaque produit	16
Tableau I.2	Principaux groupes chromophores taux o-chromes	16
Tableau I.3	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du Vert Brillant	20
<b>Chapitre II</b>		
Tableau II.1	Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	30
<b>Chapitre VI</b>		
Tableau IV.1	Les principales caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle	48
Tableau IV.2	valeur de $\lambda_{\max}$ de l'adsorbat	49
Tableau IV.3	Les valeurs d'étalonnages du vert de méthyle	50

# Introduction générale

## **Introduction générale**

Les polluants organiques accentués sont des produits chimiques de synthèse qui se décomposent très lentement (la demi-vie au moins 40 ans) et sont entraînés par les courants atmosphériques, par les courants marins et les animaux. Ils sont assidus dans les sols, les eaux, sur les plantes et dans les graisses des animaux. Ils entrent dans la composition de la plupart des pesticides chlorés et des colorants industriels.

Ils se pénètrent en deux voies :

Voie directe : Aliments contaminés (surface des végétaux et graisse des animaux)

Voie indirecte : Produits industriels ou domestiques (détergents, cosmétiques, pesticides, colorants, plastiques...). Produits chimiques ou emballages jetés dans l'environnement.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de trace. L'évacuation de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent exécutée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont prouvés forts, mais dans la plupart des cas très inabordable.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son rendement dans l'épuisement physique des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide liquide.

Les approfondissements scientifique et technologique se sont alors dirigés vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (déchets agricoles, charbons actifs...).

L'adaptation du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques et aussi le charbon actif est utilisé à la fois comme matériau adsorbant et comme support bactérien en vue de l'affaiblissement de la teneur en matière organique et de retranchement de la matière organique biodégradable.

Des autres adsorbants ce sont utilisés aussi dans le domaine d'expulsions des polluants organique, c'est le cas des argiles brutes ou traitées qui renferment des nanoparticules particulièrement importantes par leur réactivité.

Leurs tailles nanométriques et leurs structures en feuillets offrent une grande surface spécifique vis-à-vis à l'adsorption lui accordent un rôle déterminant dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou dû à l'activité humaine. L'étude de leur réactivité est un investissement en Sciences de l'environnement

L'objectif de notre travail, est d'étudier l'adsorption d'un colorant considéré comme un polluant de l'eau sur le charbon activé et l'argile brute

Ce mémoire se compose de quatre chapitres

❖ Le premier chapitre concerne un rappel bibliographique sur les argiles et le charbon activé et leurs phénomènes comme des adsorbants des colorants, ainsi une recherche sur l'impact des colorants sur l'environnement.

❖ Le chapitre II décrit les modèles d'adsorption et les cinétiques des adsorbats et des adsorbants

❖ Le chapitre III exprime les différentes méthodes de préparation et de caractérisations physico-chimiques savoir : Diffractions des rayons X (DRX), analyse par infrarouges(FTIR), UV –visible, pH.

❖ Le chapitre IV est destiné au phénomène de décolorations par adsorption en phase hétérogène avec l'argile brute et le charbon actif sous l'effet des paramètres physiques (Température, temps,) et sous l'effet d'analyses quantitatives (Taux de décolorations). La caractérisation par analyse au rayon infrarouge permet d'identifier la présence des bandes d'absorption. La structure cristallographique a été déterminée par des rayons X (RDX). UV – visible détermine la concentration de décoloration de colorant sur l'argile brute et le charbon activé. Le pH –mètre nous informe sur l'acidité du milieu.

❖ Enfin, une conclusion général

# *CHAPITRE I:*

## **Recherche bibliographique**

### **I.1. Les adsorbants:**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [1].

#### **I 1.1. définition de l'adsorption**

Entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881 pour différencier, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [2]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption

#### **I.1.2. Charbons actifs**

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme

.Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m<sup>2</sup>/g d'où sa grande capacité d'adsorption [3]

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers

### **I.1.3. Le charbon actif comme adsorbant:**

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [4]. Notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels des urface, comme le rapportent [5].

### **I.1.4. Les caractéristiques de charbon actif:**

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [6]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation (Je l'ai mentionné dans le titre précédent - Fabrication ... Procédé physique et Procédé chimique ....) . Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [7], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

### **I.1.5. Les différentes formes du charbon actif [8]:**

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications.

Nous mentionnons trois types célèbres:

▷ Charbon actif en grain (CAG)

▷Charbon actif tissu (CAT)

▷Charbon actif en poudre (CAP)

### **I.1.5.1. Les charbons actifs en grain (CAG):**

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



**Figure I.1:**CA en grain (CAG).

### **I.1.5.2. Les charbons actifs en tissu (CAT) :**

Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres.



**Figure I.2:**CA en tissu (CAT).

### **I.1.5.3. Les charbons actifs en poudre (CAP)**

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.(Il est le genre que nous utiliserons dans notre expérience).



**Figure I.3:**CA en poudre (CAP)

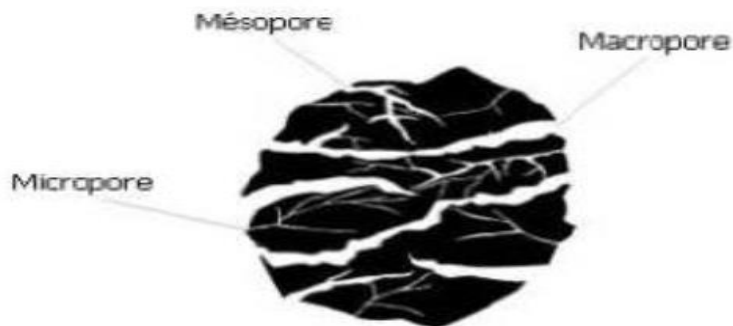
### **I.2. Les propriétés des adsorbants:**

#### **I.2.1. Structure poreuse (Texture ) [9]:**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ , est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure III.4).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les méso-pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macro-pores de diamètre supérieur à 50 nm;



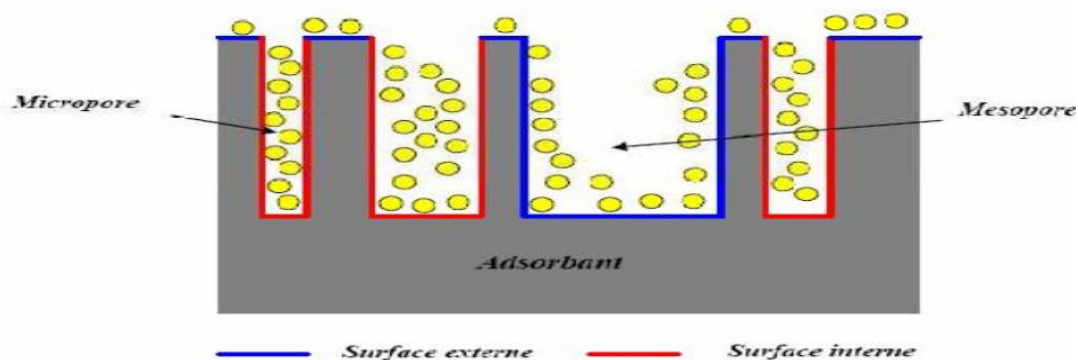
**Figure I.4:**Représentation schématique des différents types de pores

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif.

Les méso-pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption

### I.2. 2. La surface spécifique [10]:

La surface spécifique ou aire massique (en  $m^2.g^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure III.5).



**Figure I.5:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micro-pores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des méso-pores et des macro-pores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proche créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore

### I.2.3. Utilisations du charbon actif [11]:

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

1. Traitement des eaux potables et résiduaires.
2. Purification de produits industriels.
3. Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.

4. Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
5. Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.

Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées. Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que : Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien. Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.

Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries. Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries

### **I.2.3. Utilisation de CAP et CAG:**

#### **I.2.3.1. Charbon actif en poudre (CAP):**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [12]

#### **I.2.3.2- Charbon actif en grain (CAG):**

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [13]

### **I.2.4. Principales applications**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [10]

1. Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface.
2. Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif

peut-être considéré comme un complément au traité biologique.

3. Le traitement des eaux résiduaires industrielles :

4. L'action catalytique en tant que support de catalyseur

### I.3. Argiles et minéraux argileux

#### I.3.1. Les argiles

L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de  $2\mu\text{m}$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grace à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.

#### I.3.2. Structure des minéraux argileux :

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plus part des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure. La représentation structurale des minéraux argileux peut être schématisée comme une unité qui massocie un feuillet et un espace interfoliaire. Généralement le feuillet est formé par deux types de couches :

- La couche tétraédrique formée par un atome centrale A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (figure I-2). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles. L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale.

L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.

- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (figure I-13). Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

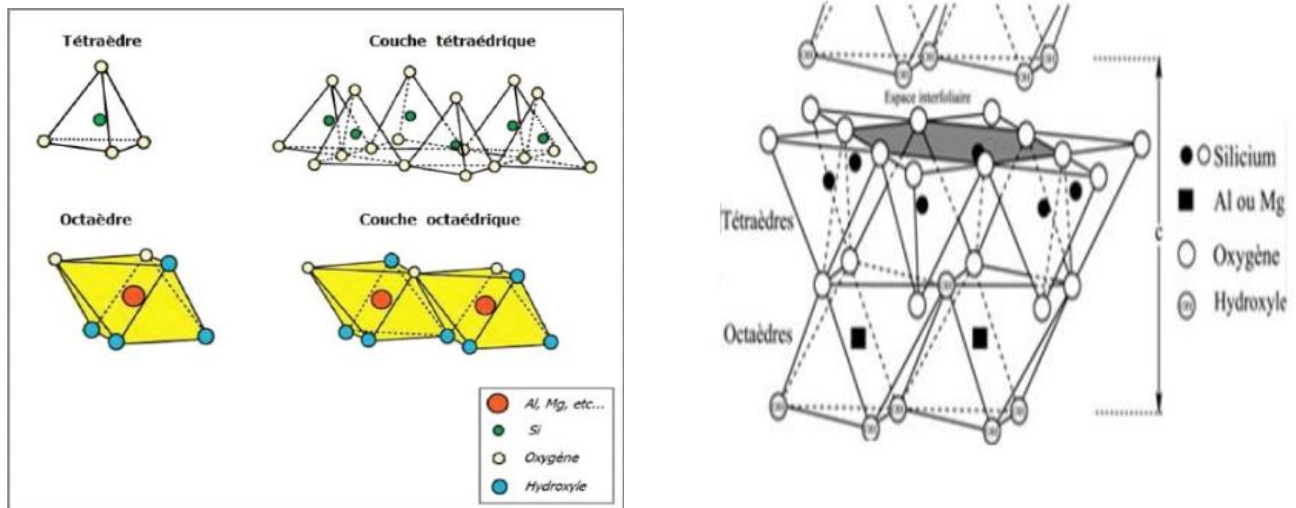


Fig. I-6 : représentation des couches tétraédrique et octaèdre

### I.3.3. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est généralement basée sur les deux critères suivants [14] :

- Type de feuillet ;
- Charge globale du feuillet

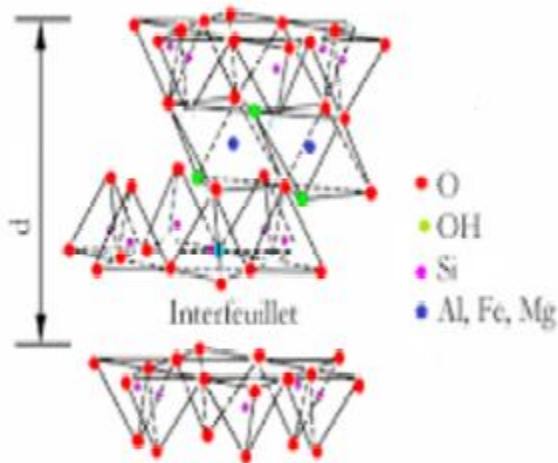
### I.3.4. Type de feuillet

Selon l'épaisseur du feuillet ou sa constitution, on distingue trois familles principales des argiles [15]

#### I.3.4.1. Minéraux à (7Å ou de type 1/1 (TO))

Le feuillet élémentaire de ces phyllosilicates est formé par la combinaison d'une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O), son épaisseur est d'environ 7Å (figure I-14). A ce type correspond la kaolinite qui est l'un des minéraux argileux le plus courant. Les argiles riches en ce type de minéraux sont souvent valorisés en céramique notamment dans la fabrication de la porcelaine. Le feuillet de la kaolinite est souvent neutre dioctaédrique

et alumineux de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ . La distance entre les feuillets est faible vue la forte attraction due aux liaisons hydrogènes établies entre les hydrogènes des groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les oxygènes de la couche tétraédrique, outre les liaisons de Van der Waals, ce qui rend les feuillets difficilement séparables. La kaolinite est répertoriée parmi les argiles non gonflantes. Les substitutions isomorphiques sont faibles d'où l'absence de déficit de charge. La capacité d'échange cationique CEC est donc faible vue qu'elle provient seulement du caractère amphotère des groupements de surface. La kaolinite est parmi les rares argiles qui peuvent développer une capacité d'échange anionique appréciable selon le pH. Elle possède un point isoélectrique généralement situé entre pH 2 et 3. Cette famille d'argile est caractérisée par les réflexions suivantes : d001 aux environs de 7,14 Å et d002 aux environs de 3,57 Å, et leurs raies dérivées. La première correspond à la distance interlamellaire



**Fig. I-7 :Représentation schématique de la structure de la kaolinite**

### I.3.4.2.L'Illite

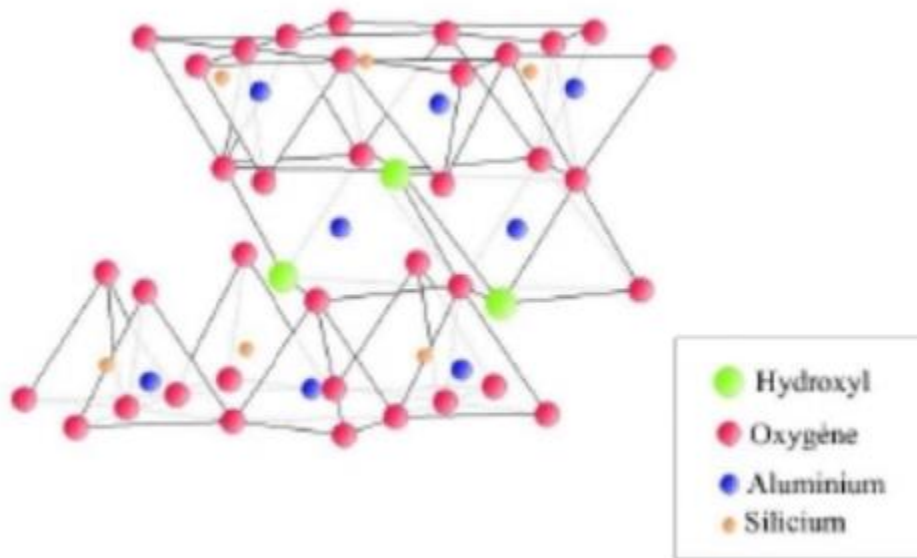
L'aluminium de la couche octaédrique de l'illite est partiellement substitué par les ions  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ . Le déficit, souvent important, de charge créé par cette substitution est compensé par les ions  $K^+$ . La présence du potassium, cation anhydre, dans l'espace interfoliaire assure une rigidité de la liaison entre les feuillets ce qui empêche le gonflement de ces minéraux en présence de l'eau. Ces ions potassium sont difficilement échangeables ce qui est à l'origine d'une faible CEC. Parmi les formules chimiques proposées, on admet la

suivante :



Les trois premières réflexions caractéristiques de ce minéral sont

- La réflexion d001 aux environs de 10 Å. Elle correspond à l'épaisseur du feuillet.
- La réflexion d002 aux environs de 5 Å
- La réflexion d003 aux environs de 3,33 Å. Cette réflexion est souvent confondue avec celle du quartz qui est omniprésent dans la pluparts des échantillons argileux



**Fig. I-8 : Modèle structurale l'illite**

### I.3.4.3. Les smectites

Ce type de minéraux est caractérisé par une capacité d'échange cationique très élevée due à des substitutions iso morphiques. Cette charge négative est compensée par des cations qui vont se placer dans l'espace interfoliaire. L'attraction électrostatique entre les feuillets est faible ce qui permet à ce type d'argile d'incorporer les molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites sont donc des argiles gonflantes. L'épaisseur est donc tributaire du taux d'hydratation des cations compensateurs. Les minéraux les plus importants de cette famille sont : la montmorillonite et la stevensite. La montmorillonite est une argile dioctaédrique de charge superficielle négative due essentiellement à la substitution du silicium Si de la couche tétraédrique par l'aluminium Al et de la substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par Mg, Fe, Zn, ou Ni. Le défaut de charge créé par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  .....

La formule générale de la montmorillonite est :  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2\text{M}_x$ . La bentonite est une argile naturelle constituée essentiellement de la montmorillonite. Elle est soit sodique soit calcique. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. La région nord orientale du Maroc se distingue par la présence de vastes gisements de bentonite.

### I.3.4.4. Minéraux interstratifiés:

Ces minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition de deux ou plusieurs feuillets de nature différente dans une séquence verticale. Il existe deux types d'interstratification : interstratification régulière caractérisée par une périodicité d'empilement des différents feuillets et interstratification irrégulière qui correspond à un empilement aléatoire des feuillets de nature différente.

Par ailleurs il existe une cinquième catégorie d'argiles qui n'est pas répertoriée parmi les argiles phyllosilicatés. Il s'agit des argiles fibreuses à savoir la sépiolite et la palygorskite.

### I.3.4.5.les argiles fibreuses:

Sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés (figure I.9) sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou palygorskite. On les trouve dans les milieux confinés

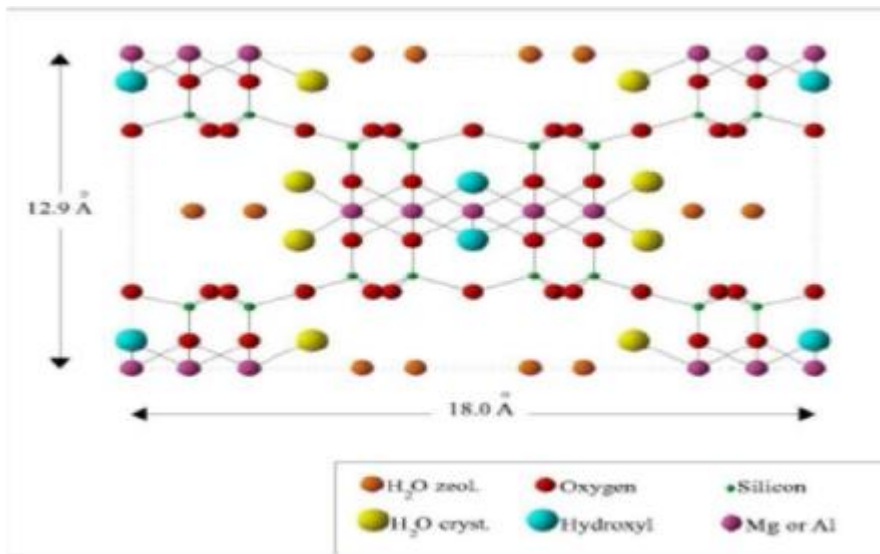


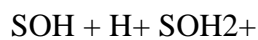
Figure I.9 : Modèle argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite

### I.3.5. Charge globale du feuillet

Les minéraux argileux se caractérisent par deux types de charge

- Une charge structurelle ou permanente de signe négatif délocalisée sur les surfaces basales due aux déficits de charges positives créé par les substitutions isomorphiques au sein de la maille cristalline. La substitution isomorphe est le remplacement d'un cation dans la cavité tétraédrique ou octaédrique de la structure argileuse par un autre cation de valence inférieure. Ce remplacement crée un déficit de charge qui sera compensé par les cations logés dans l'espace interfoliaire.

- Une charge de surface liée aux sites réactionnels au bordure du feuillet. Il s'agit des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH qui peuvent être ionisés selon la valeur du pH du milieu comme le montre les équations suivantes.



La présence des charges électriques sur la surface des particules d'argiles attire les ions de charges opposées, présents dans le milieu, de manière à conserver la neutralité électrique de l'ensemble. L'adsorption de ces ions sur la surface solide forme une double couche ionique, composée d'une couche compacte à proximité de la surface du solide et d'une couche diffuse. La couche compacte contient des ions de charge opposée à la surface du solide et la couche diffuse des contre-ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte. Cette approche correspond à la théorie dite de DLVO (Derjaguin et Landau [16], Verwey et Overbeek [17]). C'est une théorie qui permet l'estimation de l'énergie potentielle entre les particules chargées et les ions dans une solution diluée. La répartition des charges sur la surface des colloïdes est décrite par plusieurs modèles. La figure (I-17) représente le modèle de Stern qui est considéré comme le modèle le plus avancé aujourd'hui. D'après cette représentation, on distingue trois domaines :

- La couche compacte est divisée en deux parties. La première constituée par une couche de surface où les ions sont fortement adsorbés et la deuxième est une couche intermédiaire appelée aussi plan interne de Helmholtz où les ions sont faiblement adsorbés.
- La couche diffuse contient les contre-ions de la solution qui assurent l'électroneutralité en compensant l'excès de charges électriques apporté par la surface du solide. Cette couche débute au niveau du plan externe d'Helmholtz (PEH) et se termine dès que le potentiel électrique redevient nul

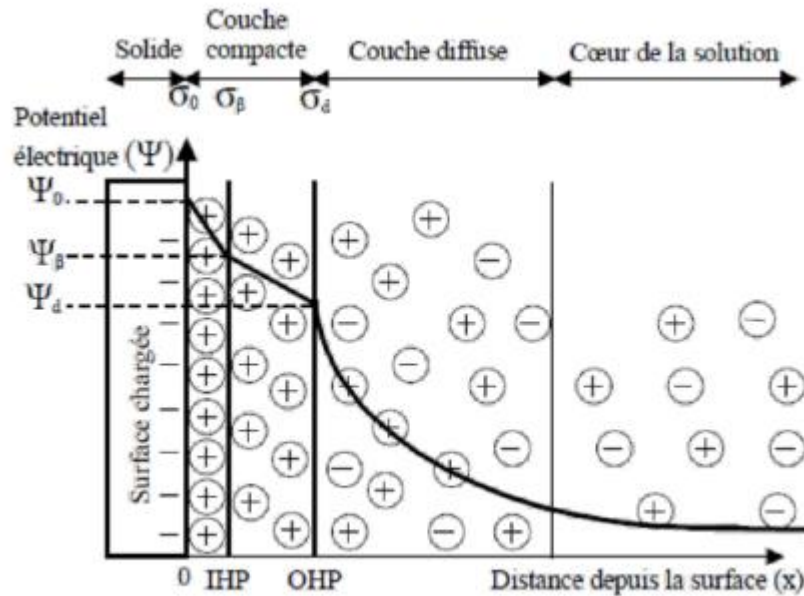


Fig. I-10 : Représentation modèle de stern

#### I.4. Les adsorbats

##### I.4.1. Définition de l'adsorption:

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels:

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant);
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase [18].
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [19]
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases [20].

### I.4.2. Les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. 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 des couleurs ;
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) ;
- Attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [21].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 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 chromophore, La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau (I.2), [22,23]

**Tableau I.2 : Les longueurs absorbées avec les colorants de chaque produit**

<b>λ Longueur d'onde absorbée (Å)</b>	<b>Couleur observe (transmise)</b>
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

### I.4.3. Corrélation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.

Étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau I.2. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxo-chromes[24]. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuire dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants La molécule colorante ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico -chimiques pour les dégrader [25]

**Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxo-chromes[26]**

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

### I.4.4. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [27]

#### I.4.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore

#### I.4.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la

nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les autochromes. Dans le tableau I-2 on représente les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile

classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

### I.4.5. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application. Les colorants azoïques insolubles sont utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres cellulosiques sous toutes ses formes

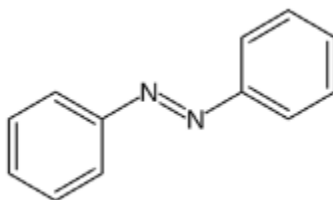


Figure I.11 : Structure chimique du l'azoïques

#### I.4.5.1. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne

#### I.4.5.2. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets

hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux

### I.4.5.3. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression

### I.4.5.4. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont commercialement, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

### I.4.6. Procédés d'élimination des colorants:

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années [31]. Dans notre étude on s'intéresse par un procédé très important qui est le phénomène d'adsorption

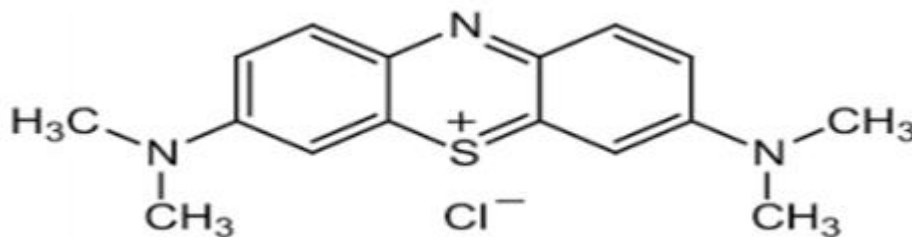


Figure I.12: Structure chimique du bleu de méthylène

## I.5. Caractéristiques des colorants

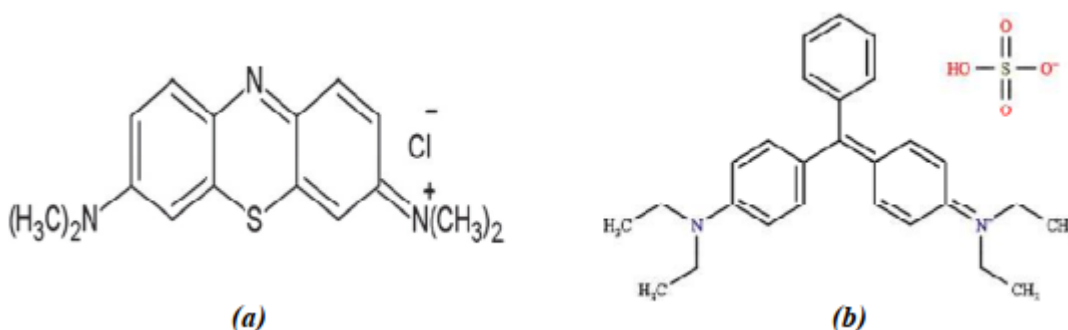
### I.5.1. Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants communs des effluents colorés [32]. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants

### I.5.2. Vert brillant:

Le vert brillant est un colorant cationique inodore a employé pour différents buts, par exemple : tache biologique, agent dermatologique, il est également intensivement employé en textile. Le vert brillant cause plusieurs effets pour les êtres humains comprenant une irritation gastro-intestinale, une nausée, un vomissement et une irritation de la peau...[33] Plusieurs études ont été aussi faite sur l'élimination du vert brillant [33,34 ,35]

Ses structures chimiques sont représentées sur la Figure I-13 et ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau III-1



**Figure I-13:** Structures chimiques(a) bleu de méthylène[1](b) vert brillant[6]

**Tableau III-1:** Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène et du Vert Brillant

Nom Usuel	Bleu de méthylène	Vert brillant
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$	$482.63 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	663	624
$PK_a$	3.8	2.62 - 4.93 [8]
I.C.	52015	42040 [9]

### I.6. Spectres d'absorption en UV-visible

Les spectres d'absorption en UV-visible (Figure I-14) du BM et du VB ont été obtenus par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100mg.L-1. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (663nm) et du VB (624 nm).

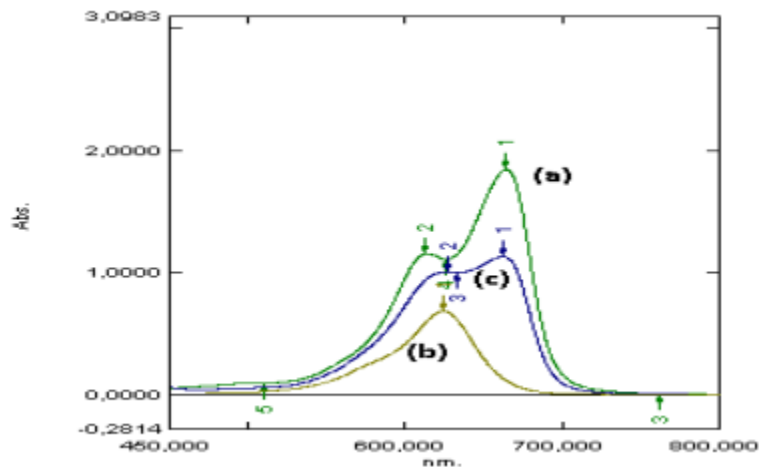


Figure I-14: Spectres d'absorption en UV-visible des (a) BM, (b) VB et (c) mélange

### I.6.1. Préparation des solutions de colorants BM et VB

Des solutions mères du BM et du VB avec une concentration de 1000 mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de BM ou VB avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène (Fluka) et du vert brillant (Sigma-Aldrich, teneur en colorant  $\geq 90\%$ ), ont été étudiées sur les matériaux qui présentent une grande surface spécifique.

### I.7. Le vert de méthyle

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Methylgrün) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines ; il dérive de l'hexaméthylpararosaniline. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un du carbone. Citons aussi dans le même groupe le vert d'iode (pentaméthylpararosaniline), le vert malachite (chlorure de diamidotriphénylcarbinol), les violets de méthyle, renfermant 3, 5 ou 6 groupes méthyle ( le violet de gentiane, le violet cristal, le violet dahlia, le violet Hoffmann).

Le vert de méthyle est un chlorure double de zinc et de chlorométhylate de violet hexaméthylé, et de ce fait il renferme du violet sous forme d'impureté.

#### I.7.1. Utilisation

Ce sont des colorants basiques ; ils n'existent qu'à l'état de sels car leurs bases (carbinols) sont incolores. Le vert de méthyle est un colorant basique progressif (cela signifie qu'on fait agir un colorant en solution faible durant une période assez longue sur les coupes. Il suffit de surveiller la coloration et de l'arrêter à l'intensité voulue par lavage à l'eau.). Il colore les noyaux de manière très fine ; il faut toujours l'acidifier en solution à 1 % d'acide acétique, et l'employer

en milieu neutre ou acide, car il est très sensible à l'action des alcalins. C'est un colorant important pour les tissus frais, non fixés, qui agit très rapidement sans surcoloration, et qui teinte les parties riches en oxygène de manière élective. La nucléine du noyau, notamment, est colorée en bleu. Cette coloration est assez fugace et ne résiste pas à l'alcool. En histologie, il est très utile pour colorer les acides nucléiques et certaines enclaves cytoplasmiques ; il colore aussi la soie, le mucus et le cartilage.

### **I.8. La pollution et les polluants organiques :**

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [36].

#### **I.8.1. La pollution des eaux:**

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des Substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [37].
- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus

d'eutrophisation [38]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [39].

- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [40]

### **I.8.2. La pollution naturelle :**

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions [41].

### **I.8.3. La pollution industrielle :**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [42].

### **I.8.3.1. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :**

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
- des métaux (traitements de surface, métallurgie).
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir [43].

### **I.8.4. Les principaux types de polluants :**

Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune. Les acides organiques et leurs dérivés représentent une gamme étendue de substances. Dans l'industrie chimique, on les utilise pour la fabrication de produits chimiques de presque toute nature. Les acides organiques étant de structure variée, leur action toxique revêt des formes diverses. Ce sont en général des irritants primaires, l'intensité de leur action étant déterminée en partie par la dissociation de l'acide et sa solubilité dans l'eau. Certains peuvent causer de graves lésions tissulaires, similaires à celles provoquées par les acides minéraux forts. Ils peuvent avoir également une action sensibilisatrice. Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [44], mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (Eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable. Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non

seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [45].

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire [46].

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

### Références bibliographiques

- [1] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [2] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008)
- [3] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne 2010.
- [4] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*, New York, (1988)
- [5] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138
- [6] ZUE MVE Mexent, Élimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette. Thèse pour obtenir le grade de MASTER de Université des Sciences et Techniques de Masuku. Ch.1 2012.
- [7] <http://www.chemviron.eu/fr/produits/charbon-actif/>

- [8] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010)
- [9] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007)
- [10] S. Hazourli, « adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains », Thèse de doctorat, USTHB 1991
- [11] Lenntech, « Traitement de l'eau et de l'air », 2004
- [12] Cyril et Gomella, « Traitement des eaux publiques industrielles et privées », Edition Eyrolles,
- [13] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [14] Caillère S, Henin S, Rautureau M: Minéralogie des argiles: 1. Structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures, Masson, Paris, 1982
- [15] Caillère S: Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature. Actualités scientifiques et agronomiques. Minéralogie des argiles 2 Classification et Nomenclature Actualités scientifiques et agronomiques 1982
- [16] Derjaguin BV, Landau L: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Acta
- [17] Werwey EJ, Overbeek JTG: Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948
- [18] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach Alger, juin, 2007
- [19] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013
- [20] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, 2012
- [21] : N.Bouanimba ,Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine- Algérie, 2009

- [22] :D.Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, 2012
- [23] :E.Guechi, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse de Doctorat, Université BadjiMokhtarAnnaba-Algérie, 2013.
- [24] :F.Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Diplôme de Magister, Université Ferhat Abbas –Sétif Algrie, 2014
- [25] :K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol 42, 1981. p 641-648
- [26] :H. Zollinger. *Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments.* VCH Publications, New York, N.Y(1991). Chapter I Pollutions et Environnement-9
- [27] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Environ. Technol.*, 18, 525-531
- [31] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) p914–923
- [32] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- [33] S.R. Shirsath , A.P. Patil , R. Patil , J. B. Naik , P.R. Gogate. S.H. Sonawane. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study. *Ultrasonics Sonochemistry* 20 (2013) 914–923.
- [34] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.

- [35] R. Kumar ,M.A. Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel.Chemical Engineering Journal 226 (2013) 377–383
- [36]-W.Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, lavoisier Paris, 120, Edition 1982
- [37]-T.Robert,Station d'épuration eaux potables, eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris,1235, Edition lavoisier 1981.
- [38]-J. Rodier, Dégagement/Mémento technique de l'eau, Paris 1978.
- [39]-F. Berne, J. Cordonnier, Industrial water treatment, Edition Technologie, 23, Paris 1995
- [40] V.Springer Verla, Technologie des eaux résiduaires, 12, 234, Paris 1990
- [41]-MG. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 26-56, France, 2001
- [42]-Gérard Gros Claude, L'eau usage et polluants, tome II INRA, 123, 1999.
- [43]-R. Colas, La pollution des eaux, P U F, Paris 4ème édition, 45-456,1977
- [44]-J. Mayet, La pratique de l'eau, Paris 2eme édition ,78-123,1994.
- [45]-F. Edeline, Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565,5ème édition cededoc, 52-1302, Liège 1993.
- [46]-VCH Verlags « Water », in Ull man's Encyclopedia of Industrial chemistry, 8, 1230-1560, 1995

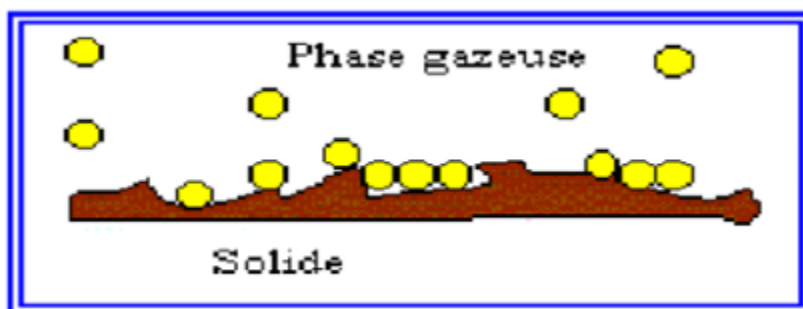
## **Chapitre II**

# **Les phénomènes d'adsorption**

### II-1 Introduction:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals.

Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [1].



**Figure II.1:** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour la quelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

### II-2 Types d'adsorption:

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

#### II-2-1 Adsorption chimique : (ou chimisorption) [2]

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol. D'après WEBER [3], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon

#### II-2-2 Adsorption physique: (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [4,5]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau II.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

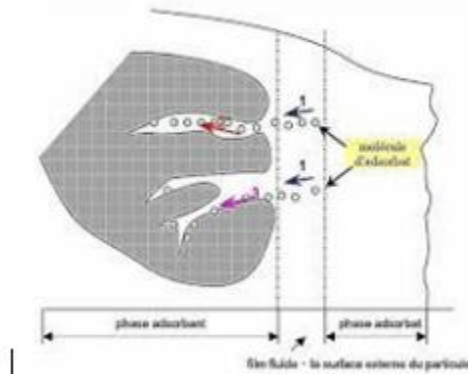
### II-3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [6]. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [7].

### II.4. Le paramètre de l'adsorption

L'adsorption est un processus de partage de la substance chimique (appelée adsorbat) et le solide, appelé adsorbant (ou biosorbant) le terme biosorbant est (réservé) à des solides issus du monde du vivant comme les bio polymères les algues ou encore la biomasse d'origine fongique .Les trois paramètres de l'adsorption sont l'adsorbant, l'adsorbat, et la solution : c'est un système ternaire à trois composants ou chacun possède ces caractéristique propres. Dans les phénomènes d'adsorption, il faut donc tenir compte des différentes interactions pouvant existes dans le système décrit dans la figure suivante :



**Figure II.2. Caractéristique d'adsorption**

### II.5. Importance de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a une importance capitale dans de nombreuses applications industrielles et environnementales. En effet, il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents également en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surface solides [8]

### II.6 Les applications de l'adsorption:

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue

habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés ou souillures. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz [9], qui permet de sauver des milliers de vies humaines. De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone, etc....), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe.

## Chapitre II : Les phénomènes d'adsorption

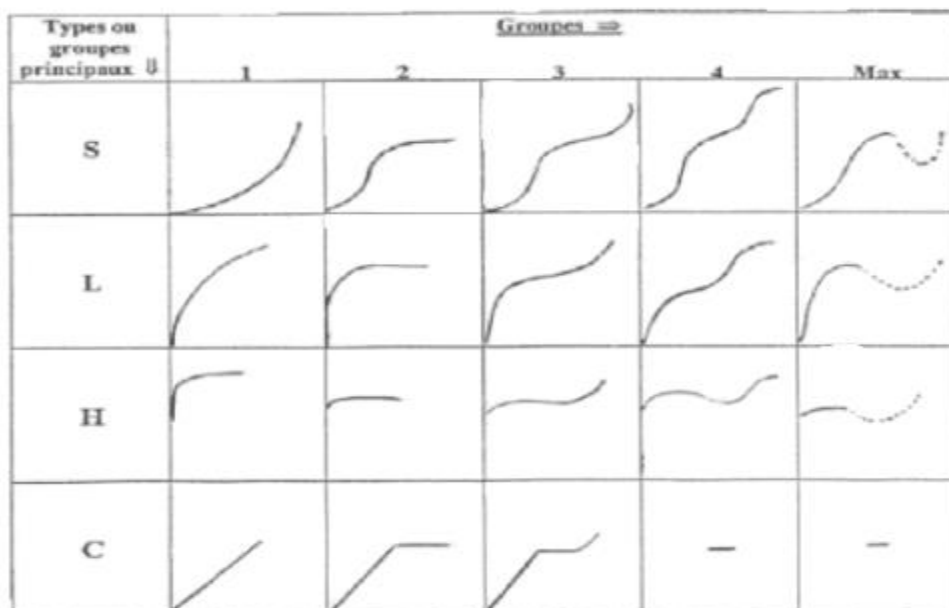
De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin. Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface. L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

### II.7. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### 1-7-1 Classification des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.3 présente cette classification



**Figure II.3:** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [10]

### **Type S:**

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

### **Type L:**

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

### **Type H:**

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale

### **Type C:**

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage..

## **II.8 Modélisation d'adsorption**

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) .

### **II.8.1.Le modèle de Freundlich**

Il est basé sur les deux hypothèses suivantes :

- La quantité des sites susceptibles d'adsorber e composé est illimitée
- Les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augment

Cette équation de l'isotherme est la plus utilisée pour représenter les données expérimentale [11].Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation

suivantes

$$\ln q_e = \ln K_f * \frac{1}{n} * \ln C_e \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné

### II.8.2. Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- ✓ □ L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- ✓ □ chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- ✓ □ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_1 q_m C_e} \quad (\text{II.2})$$

Avec:

$q$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mg/g).

$q_m$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).

$C_e$ : Concentration du substrat en adsorbât à l'équilibre (mg/l).

$K_1$ : la constante de Langmuir

### II.9. Cinétique d'adsorption

La vitesse d'adsorption d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas décrite de manière satisfaisante par les équations, elle est gouvernée par certains nombres d'étapes qui sont:

Diffusion de l'adsorbât à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe).

- Diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant (diffusion intra-granulaire).
- Fixation de l'adsorbât sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitante [12].

### II.9.1 Cinétique de premier ordre

La gergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre dont la forme suivant [13]

$$dq/dt = k_1(q_e - qt) \quad (\text{II.3})$$

Ou  $Q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La valeur de  $q_t$  en mg/g à l'instant  $t$  est obtenue par la relation suivante:

$$qt = (C_0 - C_t)V/m \quad (\text{II.4})$$

Avec:

$V$ : volume de la solution (L);

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

$C_0$ : concentration initiale (mg/L);

$C_t$ : concentration résiduelle à l'instant  $t$  (mg/g);

$qt$ : quantité du produit adsorbé par unité de masse de l'adsorbant exprimé en (mg/g).

•Taux de décoloration

$$T(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (\text{II.5})$$

### Références bibliographiques

- [1]-P.W. Atkins, physical chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Oxford University press, Oxford, 25-301994
- [2]-R.N. Young, R. Galven-Cloutier, P. Wity, *Cana. Geot. J.*, 25, 33-45, 1993.
- [3]-W. J. Weber., B. M. Vanvielt., *Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor.*, 1, 15, 1980
- [4]C. D. S. Tomlin, *The pesticide manual, a world compendium*, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, 11<sup>ème</sup> edition, 68-125, 1997.
- [5] J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, *Phys. Chem.*, 9, 5-49, 1993
- [6]-D. Guignard, *L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique*, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, 1992.
- [7]E.G. Dégréement, *Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique Application au traitement des eaux : Etude préliminaire*, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996
- [8] :M. Makaoui 2001, *Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photo dégradation de l'herbicide Tribenuron méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ; Thèse de doctorat d'état de l'Université de Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat*
- [9]-V. Kirev, *cours de chimie physique*, Edition Mir. Moscou URSS, 720, 1975.
- [10]-C. H. Giles, T. H. Macewan, D. Smith, *J. Chem. Soc.*, 3973-3993, 1960
- [11] :B. GILOT, R. GUIRAND ; *génie chimique : cinétique et catalyseur hétérogène ; Paris 2004* app 128
- [12] P. C. Hemenz, ed. Marcel Dekker New York (1986) 353-414
- [13] A. khaled A El Nemr, A. El sikaily, O. Abdlewahab ; *journal of Hazardous Materials* removal of Direct N Blue 106 From artificial dye effluent using activated carbon from orange peel ; *Adsorption isotherm and kinetic studies* 165 (2009) 1

## **Chapitre III**

# **Méthodes de caractérisations spectroscopie et structurales**

### III. Méthodes de caractérisations spectroscopie et structurales

Nombreuses techniques physicochimiques sont utilisées dans la caractérisation des adsorbants et des adsorbats. Dans notre travail, nous avons utilisés les méthodes suivantes.

#### III.1. Spectrophotométrie infra rouge à transformée fourrier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses. Elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin surtout lors de l'insertion de molécules organiques dans l'espace interfoliaire. Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur ; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille. (Pan et al, 2008)[1]



**Figure III.1 :** Appareil spectrophotométrie infrarouge à transformée fourrier (FTIR)

### **III.2. Diffraction des rayons X :**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage dans l'espace[2]. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l), que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que  $2d \sin\theta = n\lambda$  ( III.1)

Où :

d = distance inter planaire qui correspond à une famille de plans réticulaires.  $\theta$  = l'angle d'incidence.

n = l'indice de réfraction.

$\lambda$  = la longueur d'onde des radiations X incidentes.

Le principe de cette technique consiste à envoyer un faisceau des rayons X sur l'échantillon et à enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis. Les rayons réfléchissent en phase et donnent lieu à un pics diffractogramme enregistré



FigureIII. 2 : Diffractomètre Xpert Pro (Panalytical)

### III.3.Analyse des composés organiques par spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 200 et 800 nm.

Cette partie

du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

### III.3.1 .Principe de la spectrophotométrie UV-visible [3]

La spectrophotométrie UV/Visible Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif

Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

Monochromateur : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie

Cuve : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique. Détecteur : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur. Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

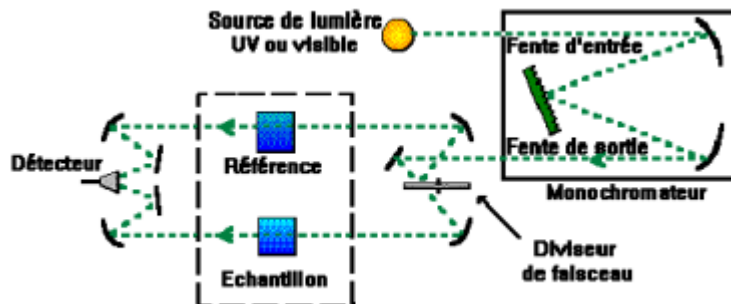


Figure III. 4. Schéma d'un spectrophotomètre

Analyse par spectroscopie et la loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

$$\text{Cette relation s'écrit : } \log_{10} (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Ou bien sous sa forme actuelle est : } A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (\text{III.3})$$

Avec:

A:absorbance

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$ ).Concentration (mol/L)

l : Epaisseur del a cuve (cm).

$I_0$  : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I:Intensitéde la radiation qui a traversé l'échantillon(Lumière transmise)

$\lambda$  - la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient  $\epsilon\lambda$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

### III.3.2.La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes : 9 la lumière utilisée doit être monochromatique ; 9 les concentrations doivent être faibles ; 9 la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ; 9 le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques. Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage  $A = f(C)$  (Figure III.5) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser

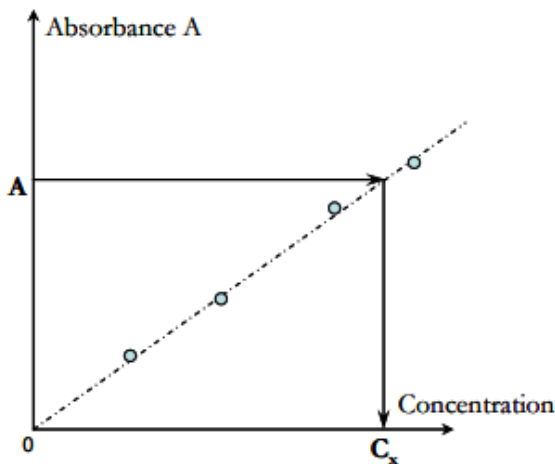


Figure III. 5. Droite d'étalonnage en spectrophotométrie UV/Visible

Le domaine de linéarité est généralement compris entre  $A = 0$  et  $A = 1,5$ . Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3%. A partir de cette valeur nous avons considéré que le détecteur reçoit une intensité lumineuse trop faible et perd ainsi en sensibilité. Ce choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation  $R^2 = 0,99$  au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant. Dans les autres cas on choisira la chromatographie en phase liquide à haute performance.

#### III.4. La pH métrie [4]

Le pH est l' mesure de l'acidité ou la basicité d'une solution.

pH: potentiel hydrogène  $= -\log [H_3O^+]$

En réalité, seuls les ions participent à la réaction:

$$pH = -\log a_{H_3O^+} + \quad (III.4)$$

a: activité  $= \gamma [H_3O^+]$

$\gamma$ : coefficient d'activité (compris entre 0 et 1)

$$\text{Produit ionique de l'eau } [H_3O^+] * [OH^-] = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}. \quad (III.5)$$

La concentration de  $H_3O^+$  varie de  $1$  à  $10^{-14}$  mol/L

Echelle de pH, de 0 à 14

Influence de la température: déplace l'équilibre ionique



**Figure III.6** : Le pH - metre

### Références bibliographiques

[1] :Carmen MANOLE CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).14 mai 2007

[2]Bahia Meroufel-Zenasni. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropisprocera et noyaux de dattes. Autre.Université de Lorraine, 2015. Français.ffNNT : 2015LORR0289ff. fftel-01754582

[3]BOUZID Samia, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums,10/06/15

[4]: BAUDU M., GUIBAUD G., caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. Water Qual. Res. J.Canada. Vol 36, No 4, 631–657. (2001).

**CHAPITER IV**  
**Etude de l'élimination du vert de méthyle en phase hétérogène**

### IV.1 Propriétés spectrales des adsorbants

Dans cette partie, nous avons réalisé plusieurs techniques d'analyses spectrales impotentes pour déterminer les structures cristallines et la morphologie des deux adsorbants, pour le but de voir les effets d'adsorption de l'argile brute et du charbon activé sur un colorant à usage domestique comme un micropolluant organique.

Les structures cristallines et l'état énergétique vibrationnel de la molécule de l'argile et du charbon activé sera détecté par les appareils DRX et IR, l'effet de la décoloration de colorant est remarqué par une analyse UV, l'acidité est examinée parl epH.

### IV.2 Diffraction des rayonsX

L'appareil utilise est un diffractomètre Xpert Pro (Panalytical) utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ). Ce diffractomètre est équipé d'une chambre haute température (HTK16 Anton Paar) qui permet de suivre l'évolution de la structure cristalline lors d'un traite ment thermique.

L'ensemble des diffractogrammes relatifs aux a l'argile brute et le charbon activé ont été enregistrés dans les mêmes conditions opératoires que celle reportées dans le chapitre(III). Le spectre présenté sur la (figure IV.1) permet d'identifier la structure de l'adsorbant. La figure. IV.1 présente le diffracto gramme de l'argile brute, d'après le diagramme DRX obtenu, l'argile présente une composition minéralogique et des distances inter-foliaires pratiquement identique à la bentonite

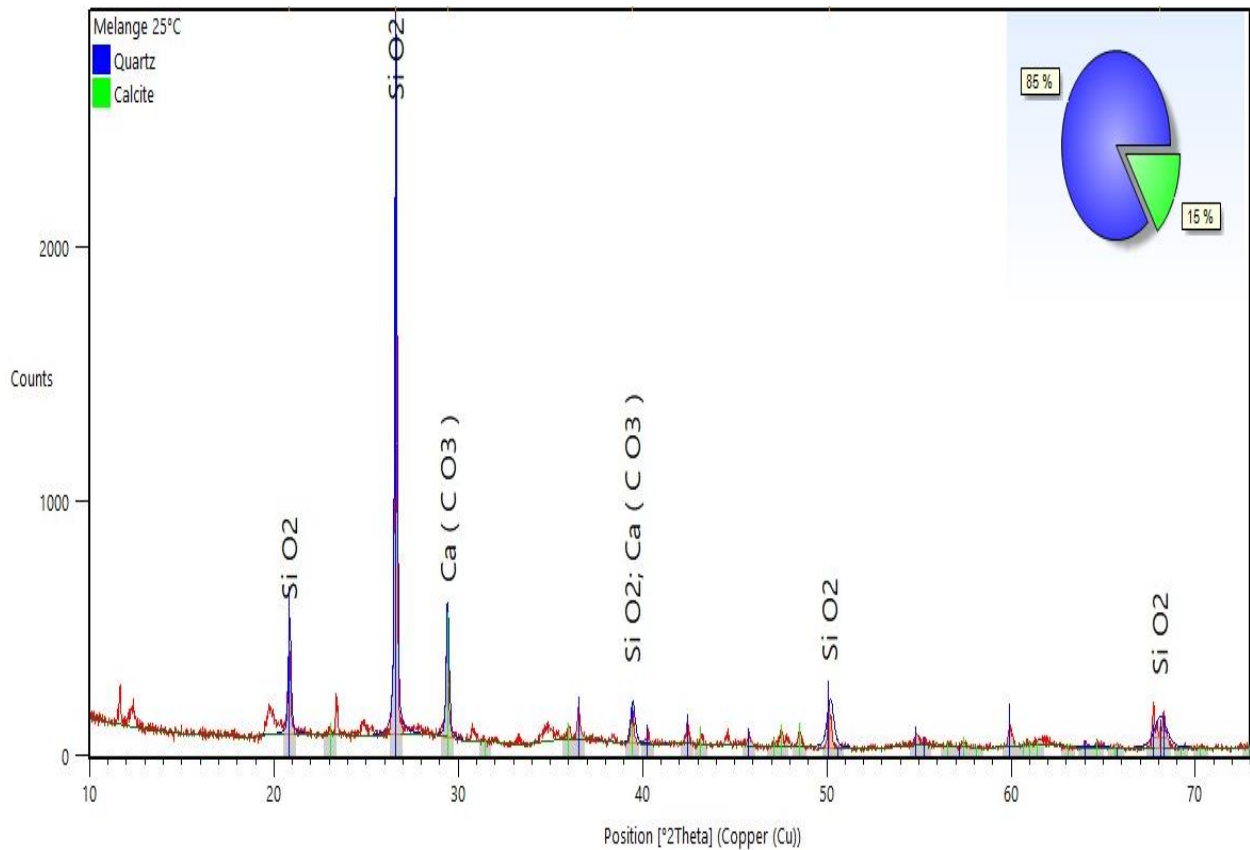


Figure IV. 1: Diffractogramme de l'argile brute

Nous avons pris une quantité de poudre d'argile et l'avons analysée par diffraction des rayons X, où nous avons exposé l'échantillon à un faisceau X avec une seule longueur d'onde de  $1,54 \text{ \AA}$  et en changeant l'angle de diffraction selon la loi de Bragg :

$$2d \sin \alpha = n\gamma \quad \text{IV.1}$$

$d$  : la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques  
 $\alpha$  : l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  : l'ordre de diffraction

$\gamma$  : la longueur d'onde des rayons

L'échantillon est ensuite passé dans un diffractomètre à rayons X (XPRT-PRO PW 3040 de Phillips), utilisant un rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$  et fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 20 mA. L'angle d'incidence est varié de  $5$  à  $90^\circ$ , le pas de balayage est de  $0,02^\circ$ . A l'aide du programme HighScore plus, nous avons pu connaître les phases cristallisées impliquées dans la composition de l'argile.

Les résultats ont montré qu'il existe plusieurs phases, mais les deux phases dominantes et les plus stables sont dues au quartz ( $\text{SiO}_2$ ) à structure hexagonale compacte, les dimensions du cristal sont  $a=b=4.916$  et  $c=5.409 \text{ \AA}$

En plus de la phase calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , qui a une structure rhomboédrique, et ses dimensions cristallines sont les suivantes  $a=b=4.9887$  et  $c=17.0529 \text{ \AA}$   
La proportion de phase de quartz dans l'échantillon est de 85% et de 15% de calcite

### IV.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'argile brute et le charbon activé séchés à  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ , ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier sur un spectromètre SHIMADZU FTIR-8000. Les deux solides ont été préparés sous forme de matrice solide (mélange KBr) et analysés par absorption

Les essais de FTIR ont permis de confirmer que les matériaux analysés ont une structure cristalline

Les spectres obtenus sont illustrés par la (figure IV.2.) On constate:

#### ❖ L'argile brute

- ✓ Deux bandes d'absorptions situées entre  $3200-3800 \text{ cm}^{-1}$  et entre  $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$  :
- ✓ La bande qui s'étale entre  $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution, en plus des vibrations de liaison de l'eau adsorbée situées à  $1646$ .
- ✓ Une bande d'absorption centrée sur  $3620 \text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [1].
- ✓ La liaison Si-O est caractérisée par :
  - La bande intense située entre  $900-1200 \text{ cm}^{-1}$  et centre vers  $1008,9 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O[2].
  - Les bandes entre  $795$  et  $748 \text{ cm}^{-1}$ , provenant de la liaison Si-O-Al, font également place à une bande autour de  $778,4 \text{ cm}^{-1}$

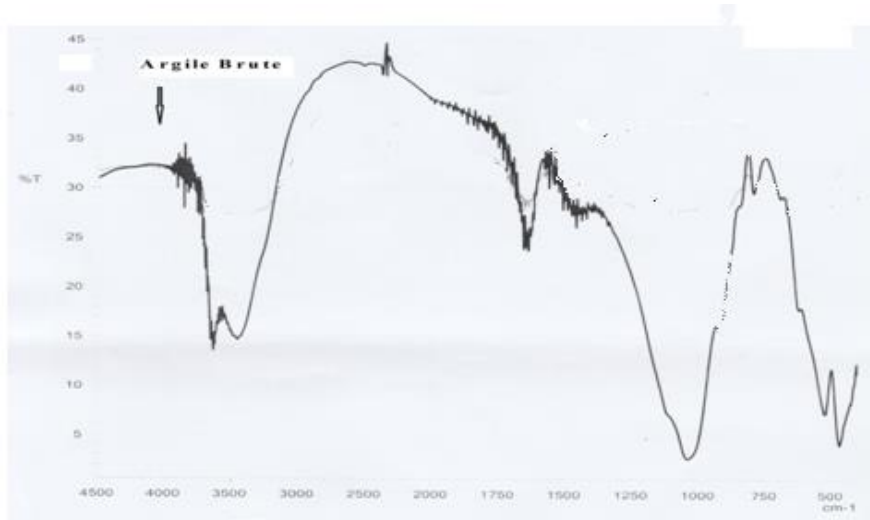


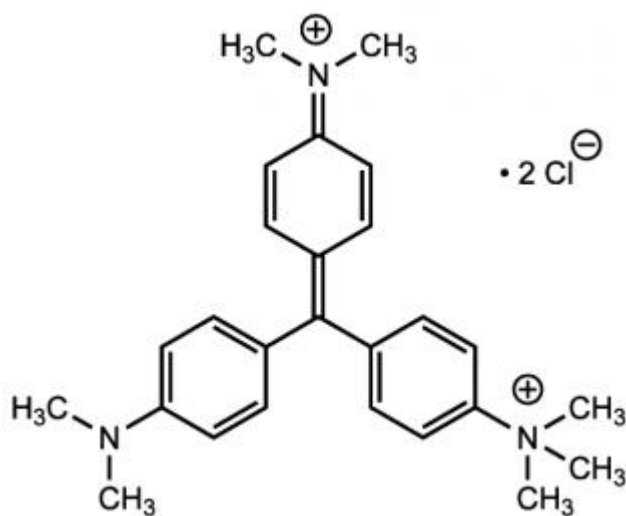
Figure.: Spectre IR de l'argile brute

### IV.3.Caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Methylgrün) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines ; il dérive de l'hexa méthyl pararosanine. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un du carbone.

Citons aussi dans le même groupe le vert d'iode (penta méthyl pararosanine), le vert malachite (chlorure de diamine dotriphénylcarbinol), les violets de méthyle, renfermant 3, 5 ou 6 groupes méthyle ( le violet de gentiane, le violet cristal, le violet dahlia, le violet Hoffmann). Le vert de méthyle est un chlorure double de zinc et de chlorométhylate de violet hexaméthylé, et de ce fait il renferme du violet sous forme d'impureté.

Tableau IV.2: Les principales caractéristiques physico-chimiques du vert de méthyle



### Structure

Formule brute	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
Masse molaire g/mol	458.47
Solubilité dans l'eau(g/l)à20°C	300
pH à 25°C	2,3
Pureté(%)	≥ 70
λ <sub>max</sub> (nm)	517 -525 nm

### IV.5.Courbe d'étalonnage de la solution colorante

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. La première étape est la détermination de la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) appartient à l'intervalle de 200 à 700 nm de la colorante éosine. Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la teneur de la solution en sels et la température.

Les isothermes d'adsorption ont été calculées pour avoir un événement précis sur l'efficacité d'adsorption.

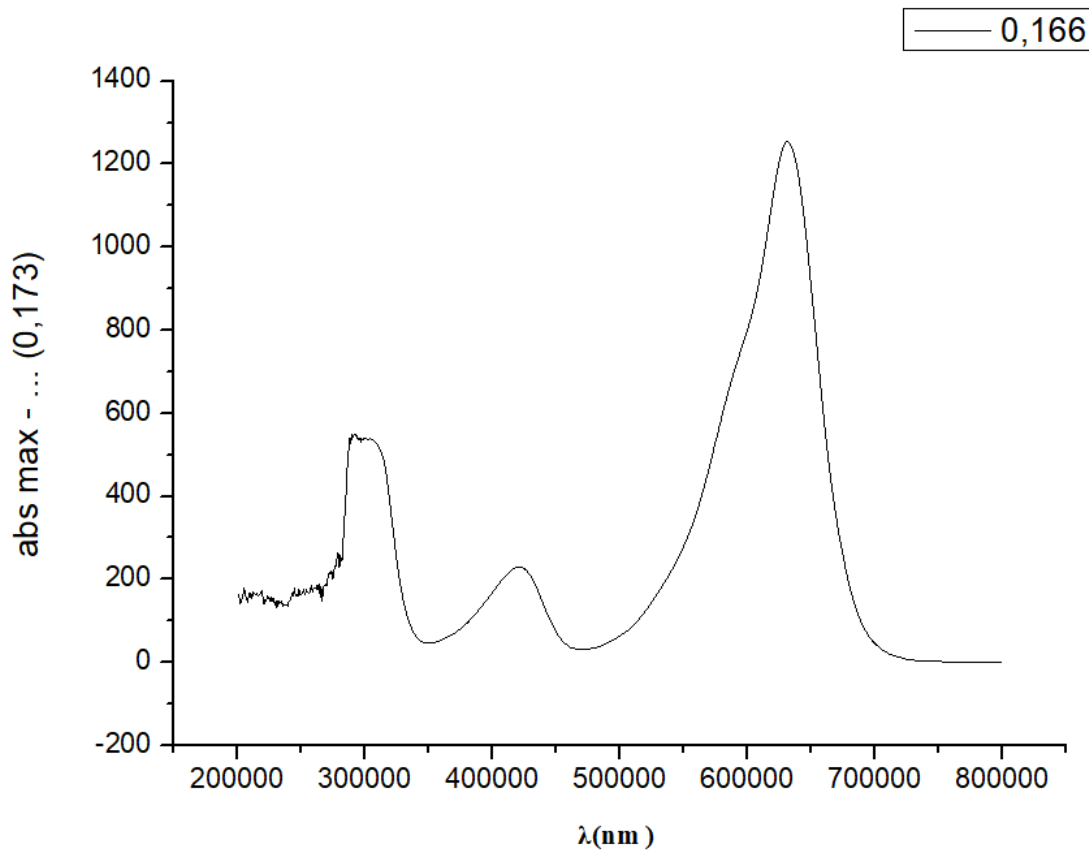


Figure IV.3: Longueur d'absorbance ( $\lambda$ (nm)) du colorant de vert de méthyle

Tableau IV.3: valeur de  $\lambda_{\max}$  de l'adsorbat.

adsorbat	Vert de méthyle
$\lambda_{\max}(\text{nm})$	632.5nm

La deuxième étape est la vérification de la loi de Beer-Lambert, pour cela, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour l'adsorbat utilisé à différentes concentrations afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respectée pour l'obtention d'une droite (les tableaux IV.3)

L'absorbance est fonction de la concentration du soluté comme le montre la loi de Beer - Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \tag{IV.1}$$

Avec:

A: absorbance;

$\epsilon$ : le coefficient d'absorption molaire en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ;

l : la largeur de cuve en cm ;

c: la concentration de la solution en mol/L.

**Tableau. IV.4:** Les valeurs d'étalonnages du vert de méthyle

<b>Concentration(mg/l)</b>	0.4558	0.2279	0.11395	0.09116	0.04558
<b>Absorbance</b>	0.305	0.147	0.053	0.034	0.018

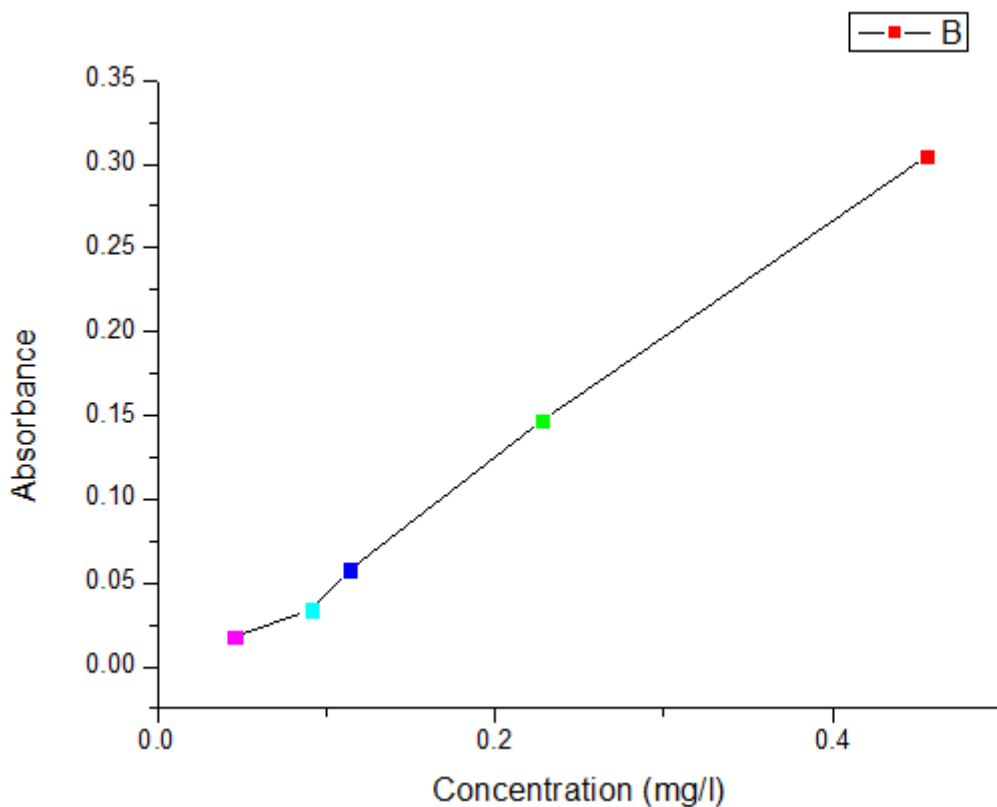


Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage de la colorante de vert de méthyle

#### **IV.6 Etude d'adsorption de la colorante de vert de méthyle sur l'argile brute et le charbon activé**

Dans ce travail on s'est intéressé à la décoloration du vert de méthyle et par deux adsorbants en milieu hétérogène. Le premier adsorbant c'est l'argile brute lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée à l'étuve pendant 24 heures. Le second adsorbant c'est le charbon actif ou activé, est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse

A la fin de ce chapitre on a comparé l'efficacité de décoloration des deux adsorbants. Nous allons présenter les résultats obtenus en présence du solide mais pour le quel l'explication du mécanisme de décoloration reste à déterminer dans le cadre d'autres travaux.

Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du vert de méthyle, pour une concentration initiale de 100mg/l, avec des masses d'argiles brute et le charbon activé.

### IV.7 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence de la masse de la concentration du pH et en fin du temps de contact sur sa rétention. Les expériences sont déroulées à une température constante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ),

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation:

$$Q_{ads} = (C_0 - C_t) * m/V \quad (IV.2)$$

Avec

$C_0$ : concentration initiale en mg/l;

$C_e$ : concentration du surnageant à l'équilibre en mg/l;

$C_t$ : concentration du surnageant à l'instant t en mg/l;

m: masse d'argile introduite en g;

V: Volume total de l'échantillon en L;

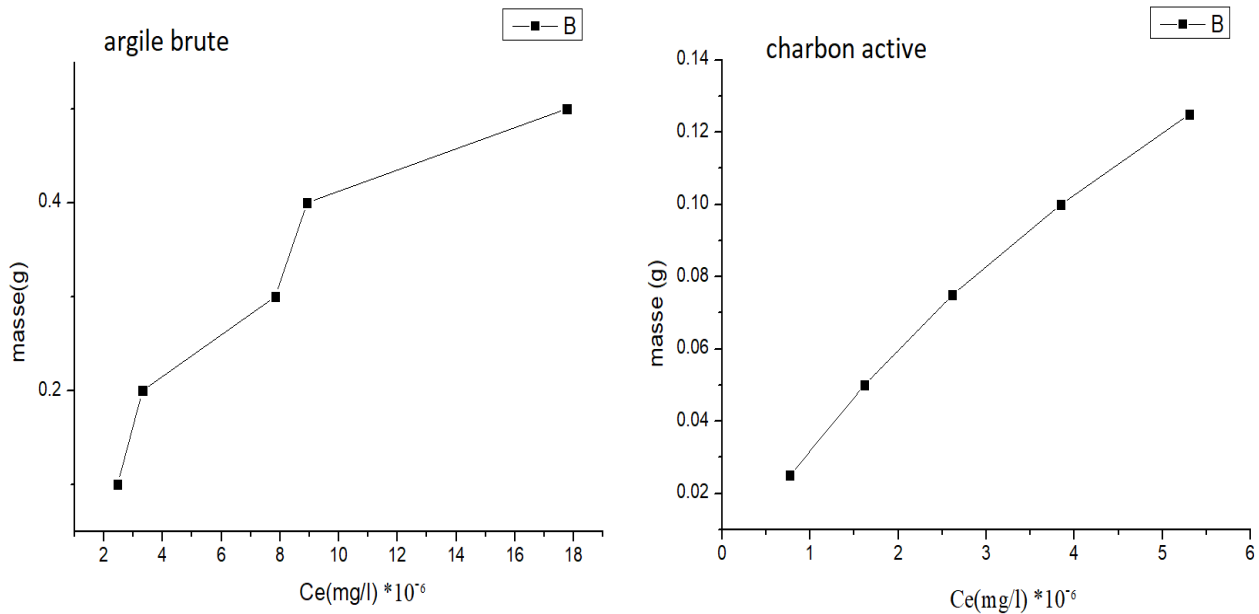
$Q_{ads}$ : Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en mg/g.

### IV.8 Effet de la masse de l'adsorbant sur la concentration à l'équilibre de l'adsorbat

Une solution de vert de méthyle à la concentration de 100 mg a été préparée au laboratoire. Dans chaque expérience, on prend 5 ml de la solution à laquelle on ajoute une masse du charbon activé et de l'argile brute sous une agitation fixée à 100tr/min. L'expérience commence dès que la solution entre en contact avec le solide. Des prélèvements sont réalisés chaque deux heures pour lire les valeurs de l'absorbance. Les valeurs de l'absorbances sont transformées en pourcentage de vert de méthyle décoloré. L'effet de la masse d'argile brute et du charbon activé a été étudié en testant différentes valeurs : 0. 1-0. 2-0. 3-0.4-0. 5 g. et 0.025-0.050-0.075-0.1-0.125. Les expériences ont été menées sous les conditions suivantes :  $20^\circ\text{C}$ , 2500tr/min et on a mis en contact les différentes

masses du solide avec à chaque fois 5 mL de la solution verte de méthyle à  $10^{-4}$  Mol.

La figure 1 montre la variation de la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) en fonction des différentes masses du solide.



**Figure IV.5: Effet de la masse du solide sur la concentration à l'équilibre**

Les résultats de la (figure IV.5) montrent que Il y a un effet important de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée de colorant il apparait à travers le résultat, que pour la même concentration de 100 mg/l du vert du methyl pendant un temps de contact de 2h-10h, une augmentation de la masse d'argile et du charbon actif entraîne une augmentation d'adsorption de la concentration adsorbée exprimée en mg d'adsorbat

#### IV.9 L'influence du temps

Les résultats obtenus sur ces expériences sont montrés que:

De la mise en contact d'une suspension d'adsorbant avec un colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente la (figure IV.6) montre que la vitesse d'adsorption rapidement pour les deux adsorbants. La cinétique d'adsorption s'évalue en fonction du temps

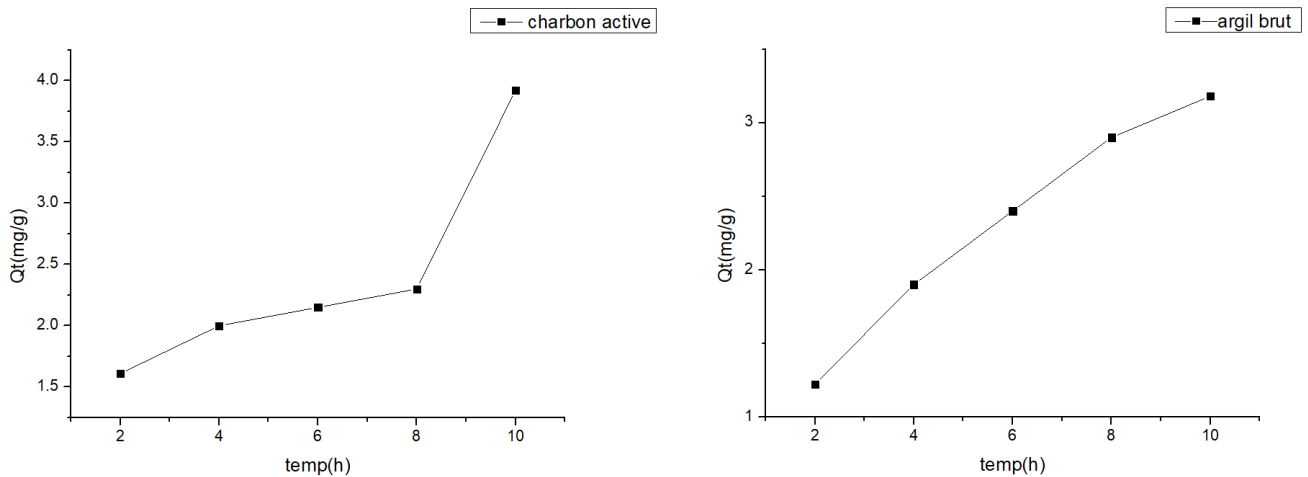


Figure IV.6: L'influence du temps sur l'élimination du vert de méthyle

Nous en concluons, que dans ces conditions pseudo-équilibre la quantité adsorbée du colorant par les deux adsorbants en fonction du temps augmente à chaque fois le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant augmente. La diffusion des molécules de colorant en solution à travers la surface de l'adsorbant est l'origine de l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

#### IV.10 Calcul du taux de décoloration

Pour déterminer le taux de décoloration de la colorante éosine sur les deux supports (argile, Charbon; actif) nous avons utilisé l'équation suivante

$$T\% = 100 * (C_0 - C_e) / C_0 \quad (IV.3)$$

**Avec:**

T%: taux de décoloration

$C_0$ : concentration initiale en mg/l

$C_e$ : concentration du surnageant à l'équilibre en mg/l

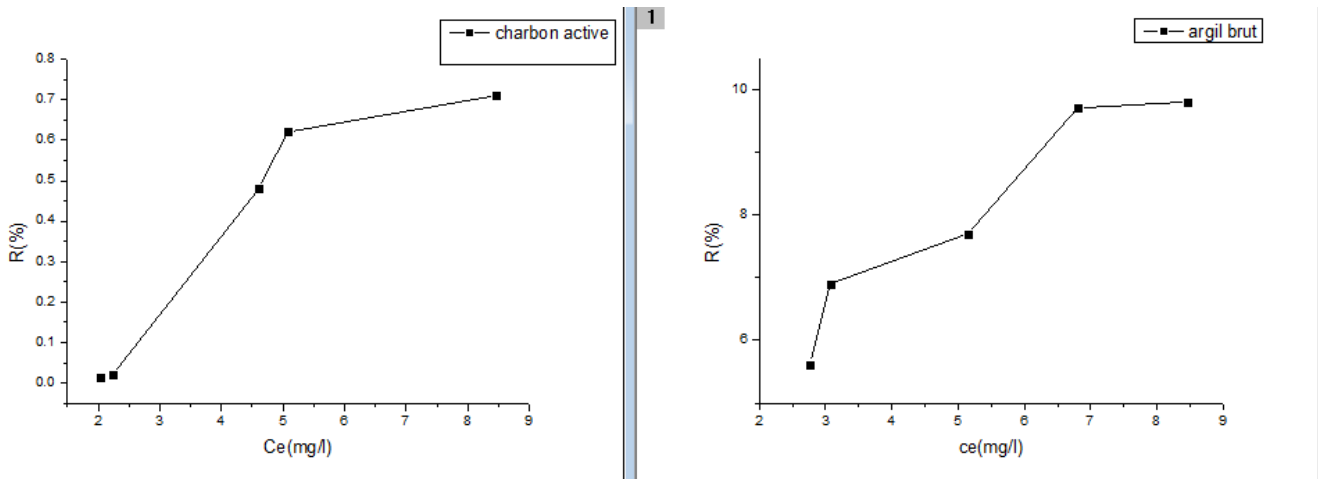


Figure7. IV : Taux de décoloration de l'vert de méthyle sur l'argile brute et charbon activé

La figure (figure 7.IV) représente les rendements d'élimination du vert de méthyle sur deux adsorbants mise en contact sur un volume de 5 ml pendant un intervalle de temps (2, 4, 6, 8, 10h). On observe un pourcentage d'élimination élevé du vert du méthylène sur le support argile brute soit un pourcentage de 98%, en compte partie l'élimination du vert du méthylène sur charbon activé est de 99% mais en dévisage une grande affinité d'adsorption du colorant selon le coefficient de détermination ( $R^2$ ) d'où :  $R_{\text{Charbon activé}} > R_{\text{argile brute}}$

#### IV.11 L'effet du pH

Le pH joue un rôle suprême dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants sur des substrats minéraux. Le mécanisme d'interaction entre les colorants et les différents adsorbants utilisés change selon le pH de la solution. Le pH de la solution du l'vert de méthyle sans aucun ajout de l'argile brute et du charbon actif est de 2.3. Les expériences ont été menées en utilisant du vert du méthylène à 0.1g.

Pour déterminer les pH des concentrations à l'équilibre du colorant pour les différents supports, les échantillons sont centrifugés pendant 2 heures pour un pH = 4 et 2 h pour pH = 10 et enfin nous comparons l'absorption de chaque adsorbant et le pH qui est efficace pour cette opération (figure IV.8).

Cas : Charbon active

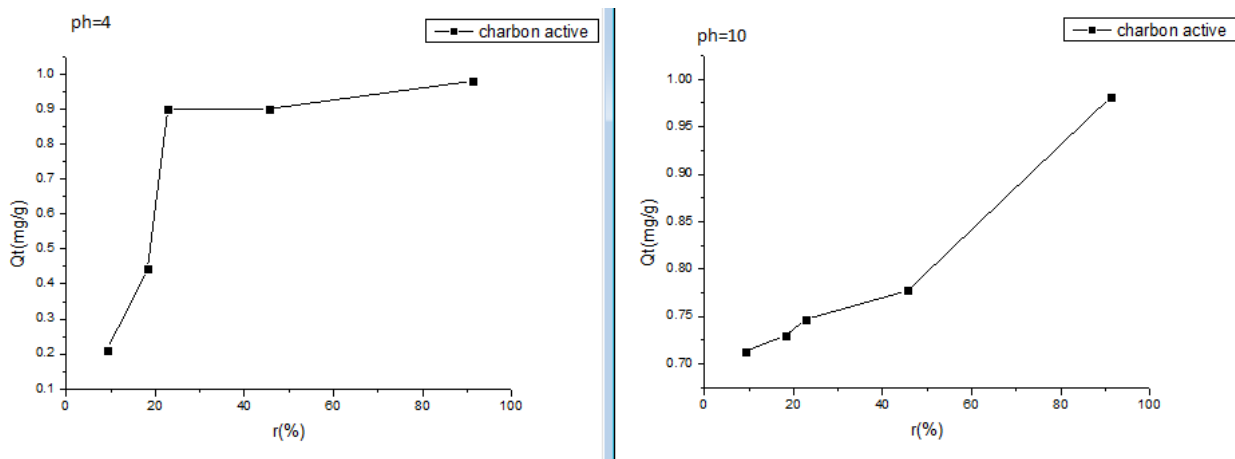


Figure. IV.8: Effet du pH sur la décoloration du vert de méthyle pour le charbon active

Cas : Argile brute

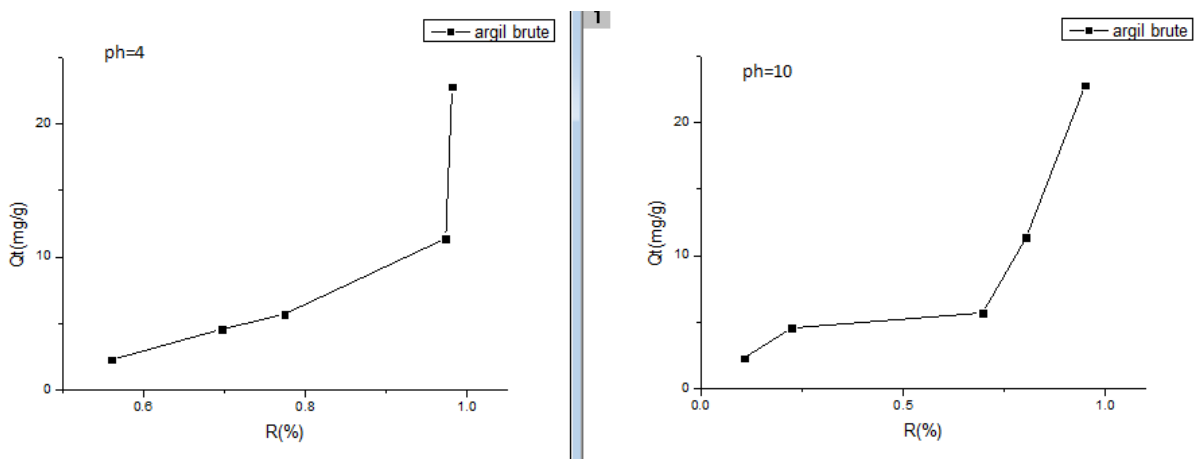


Figure. IV.8.1: Effet du pH sur la décoloration du vert de méthyle pour l'argile brute

Les résultats montrent clairement une augmentation de la décoloration du vert de méthyle en milieu acide et basique pour charbon active. On peut dire que l'effet de pH sur l'adsorption des colorants observée dans cette étude peut être expliqué par la différente structure des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et adsorbats

#### IV.12 Modèles cinétiques d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants organiques et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats dénommés selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous permettent de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption [3.4].

❖ Modèle de Freundlich:

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (\text{IV.4})$$

❖ Modèle de Langmuir:

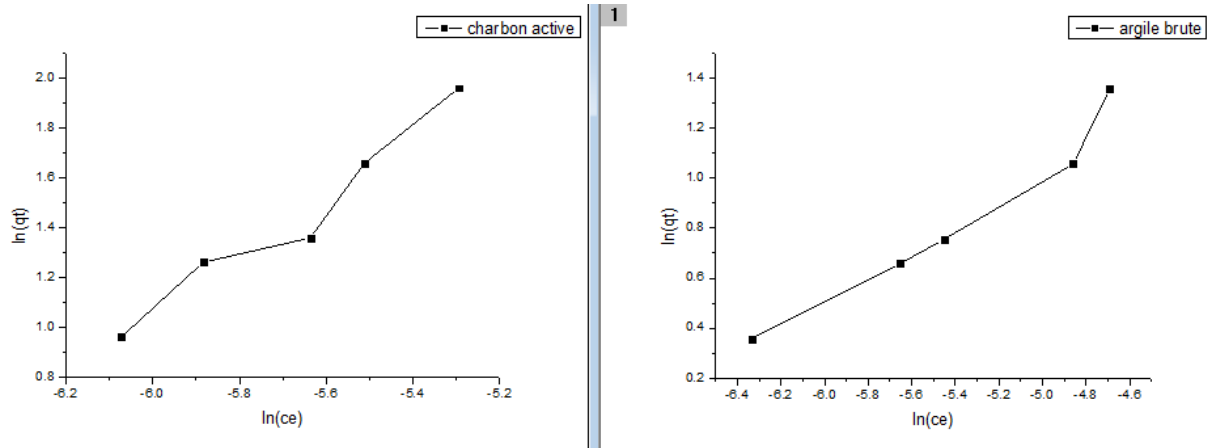
$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K} * \frac{1}{Q_m} * \frac{1}{C_e} \quad (\text{IV.5})$$

Avec:

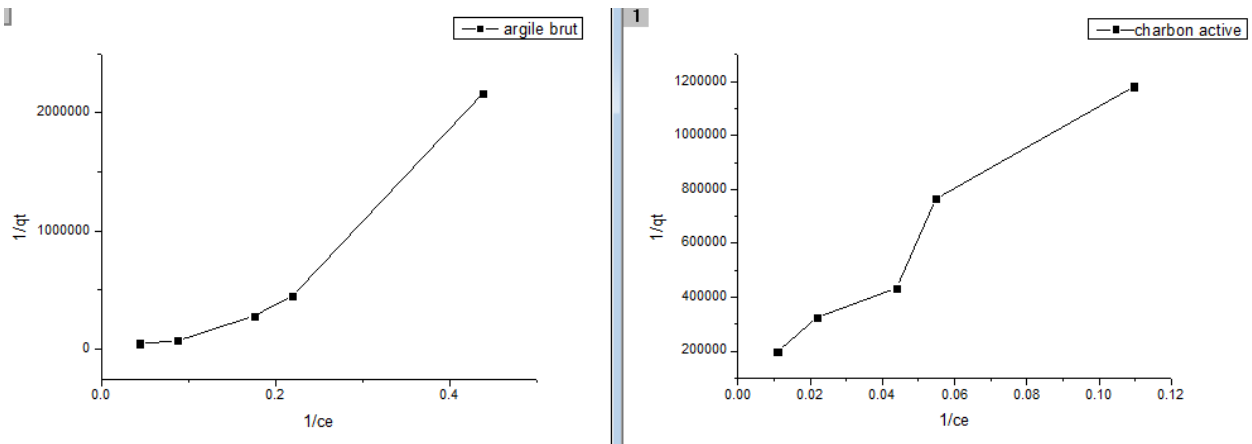
- $C_e$ : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L).
- $Q_m$ : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).
- $k$ : Constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté / adsorbant (L/mg).
- $k_f$  et  $n$  : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un soluté donné

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de deux adsorbants dans une solution colorée (vert de méthyle) de différentes concentrations allant de 25 à 100 mg/L. L'adsorbant et l'adsorbât ont été mis en contact pendant 5 heures sous une agitation de 200r/m.

Après analyse des surnageants et détermination des concentrations à l'équilibre, nous avons suivi, d'une part l'évolution de  $\log Q_e$  en fonction de  $\log C_e$  selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  selon le modèle de Langmuir. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 9 et 10.



**Figure IV.9:** Isotherme d'adsorption modèle de Freundlich



**Figure IV.10:** Isotherme d'adsorption modèle de Langmuir

Les valeurs des coefficients de corrélation dévoilent que le processus d'adsorption, de colorant vert du methyl par l'argile brute et le charbon actif, est décrit d'une manière favorable par l'isotherme de Langmuir pour l'argile brute avec d'excellents coefficients de régression linéaire. On peut dire que d'après les résultats que ces isothermes éprouvées une présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation. Ce type d'isotherme est caractéristique d'un remplissage de micropores. C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire de type I (voir chap II).

### Références bibliographie

- [1] Sahu, A.K and al (2008), Separation Science and Technology 43:1239-1259.
- [2] Pascal Gossart .(200)1 « Contribution à l'étude des interactions de la matière organique
- [3] Deniz F., Saygideger S.D., *Desalination* 262(2010)161.
- [4] Meçabih, Z., Kacimi, S., Bouchikhi, B., (2006) *Revue des Sciences de l'Eau*. 19 (1)23.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Dans notre travail, une technologie non couteuse et efficace, est utilisé pour la dégradation d'un composé organique (le colorant «Vert de méthylène») en phase aqueuse, le procédé appliqué est l'adsorption hétérogène en présence du charbon active et l'argile brute. Les essais réalisés montrent que le procédé d'adsorption est efficace pour la décoloration de ce polluant organique. Cette décoloration est effectuée par un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase absorbante, il y a adsorption.

Dans le but d'étudier les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation, des niveaux de variation ont été choisis pour les facteurs suivants : la concentration initiale en polluant ; la masse de l'adsorbant ; le temps du séjour ; le facteur pH et enfin l'effet de la température.

Une comparaison des teneurs de décoloration de colorant adsorbées par l'argile et le charbon activé montre une différence d'adsorption de la concentration entre ces deux adsorbants. Cette différence est caractérisée par l'espace inter foliaire et la structure cristalline de l'argile et à la surface spécifique du charbon actif ( $S = 2500\text{m}^2/\text{g}$ ).

Les facteurs physiques, le pH et le temps jouent un grand rôle pour la dégradation de colorant par les deux adsorbants, à la fin des expériences en découvre que l'argile brute élimine bien le colorant organique en milieu basique, en opposition le charbon activé élimine le colorant en milieu acide. Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir et Freundlich représentent parfaitement l'adsorption de colorant.

A cet effet de ces résultats nous concluons que :

- Les résultants des tests des phénomènes d'adsorption du polluant organique sur l'argile et le charbon active dirigent l'équilibre d'adsorption
- La cinétique d'adsorption est analysée par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont habituellement utilisés par les chercheurs pour l'étude des systèmes adsorbants/adsorbats.

- La décoloration du colorant par les deux adsorbants montrent bien l'efficacité de retenus du polluant organique et maintenu son basicité pour le charbon activé et milieu acide pour l'argile, ce que veut dire que l'argile brute et le charbon activé sont des adsorbants excellents.
- Egalement, la richesse naturelle de ces matériaux peut offrir des nouveaux supports écologiques qui peuvent participer à la dépollution des eaux usées.

En perspective, ce travail est très loin d'être accompli, il serait intéressant de poursuivre cette recherche en observant les points suivants :

- Tester d'autres nouveaux matériaux ;
- Tester d'autres colorants qui possèdent un caractère anionique (Exemple : Bleu de méthylène);
- Etudier le devenir des biosorbants chargés en polluants.