



Mémoire de Master

Présenté par :

-FERHANE Zineb

-GOUTAL Lidia

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Elimination d'un polluant organique par
adsorption sur les sous-produits du kaolin

Soutenu le : 23 /09 /2021

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
HENACHE Zahir	Chimie	Président
MEDDOURI Melaaz	Chimie	Examinatrice
AIT MERZEG Farid	CRAPC	Co- Encadrant
BRAHMI-INGRACHEN Daouia	Chimie	Encadrant

Remerciement

Nous tenons à remercier avant tous <الله> le tout puissant qui nous a donné la Santé, le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Un remerciement exceptionnel à notre encadreur Mme. Brahmi daouia d'avoir accepté la charge de cette mémoire.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Lidia et Zineb.

Dédicace

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.

Pour mes chers frères, et mes chères sœurs que le bon dieu. vous protège.

A Mon mari Fatah

A mes chères amies Zineb, Aicha et Tamazighet.

A toute ma famille

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

LIDIA

Dédicace

Je dédie cet humble travail

A Mes très chers parents

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler .Que dieu leur procure bonne santé et longue vie

Je les remercie de m'avoir accompagnée tout au long de mon parcours

*A mon cher mari **Massinissa***

*A mes chers frères **Zahir et Yahia***

*A mes cher sœurs **Karima et djawida***

*Amon adorable amie et binôme **Lidia***

A mes chères amies

A tous ceux qui me sont proches et chers,

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

Zineb

Liste des tableaux

Tableau 1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	4
Tableau 2 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	10
Tableau 3 : La composition minéralogique et perte au feu du sous-produit GO.	25
Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	29
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Methylene	30
Tableau 6 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié	45
Tableau 7 : les Paramètres d'adsorption du colorant BM sur sous-produit selon le modèle de Langmuir	47
Tableau 8 : Les Paramètres d'adsorption du colorant BM sur sous-produit selon le modèle de Freundlich	48
Tableau 9 : les Paramètres d'adsorption du colorant BM sur sous-produit selon le modèle de Temkin.....	49
Tableau 10 : Paramètres de la cinétique de premier ordre	51
Tableau 11 : Paramètres de la cinétique de second ordre	52

Liste des figures

Figure 1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	11
Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	15
Figure 3 : Structure cristalline du quartz de forme β	26
Figure 4 : Formule développée de Bleu de Méthylène	29
Figure 5 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène 100mg/L.....	31
Figure 6 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM).....	32
Figure 7 : Point isoélectrique de l'adsorbant $m= 100\text{mg}$, $v= 50\text{ml}$, $\text{vit}= 500 \text{ tr/min}$, $t= 18\text{h}$	33
Figure 8 : Evolution de la quantité adsorbée de BM par le sous-produit de kaolin en fonction de temps de contact ($c_0=25\text{mg/L}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; $V=500\text{tr/min}$; $T=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).....	39
Figure 9 : Evaluation de la quantité et le rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0=25\text{mg/L}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; 500tr/min ; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$)	40
Figure 10 : Evaluation du rendement de l'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation, ($C_0=25\text{mg/l}$; $\text{pH}=\text{libre}$; $m=0,3\text{g}$; $V=50\text{mL}$; $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{eq}}=90\text{min}$)	41
Figure 11 : Evolution de la quantité de colorant BM adsorbée en fonction du pH ($C_0=25\text{mg/l}$; $V=50\text{mL}$, $m=0,3\text{g}$; $\omega=500\text{trs/min}$; $t_{\text{eq}}=90\text{min}$; $T=20\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).....	42
Figure 12 : Evolution de la quantité en fonction de la concentration ($m=0,3\text{g}$, $V=50\text{mL}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; 500tr/min ; $t_{\text{eq}}=90\text{min}$; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).....	42
Figure 13 : Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction de la température ($C_0=25\text{mg/L}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; $=500\text{tr/min}$; $t_{\text{eq}}=90\text{min}$; $m=0,3\text{g}$; $V=50\text{mL}$).....	43
Figure 14 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (pH libre, $\omega=500\text{trs/min}$, $V=50\text{mL}$, $m=0,3\text{g}$, $C_0=25\text{mg/g}$; $t_{\text{eq}}=90\text{min}$) Figure 15 Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	44
Figure 16 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le sous-produit du kaolin.	46

Figure 17 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (pH=libre, m=0,3g, V=50mL, T=20 ± 2°C, ω=500trs/min).	47
Figure 18 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (pH=libre(6,3) ; m= 0,3g ; V=50mL ; T=20±2°C).....	48
Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (pH=libre ; m=0,3g ; V=50ml ; T=20±2°C).....	49
Figure 20 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différents rapports solide/liquide (pH libre, T=20 ±2°C, C0=25mg/L ; ω=500trs/min)	50
Figure 21 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de second ordre pour les différents rapports solide/liquide (pH libre, T=20 ±2°C, C0=25mg/L ; ω=500trs/min).	51
Figure 22 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour différents rapports solide/liquide (pH libre ; C=25mg/L ; T=20±2°C)	52

Liste des abréviations

• Symboles latins

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

V: Volume de solution (L).

m: Masse de l'adsorbat (g).

C_0 : Concentration initiale en adsorbat on phase liquide (mg/l).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

q_m : Quantité d'adsorbat nécessaire couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

K_L : La constante de Langmuir (L /mg)

K_T : Constante de Temkin (L/mg).

R: Facteur de séparation ou Paramètre d'équilibre.

K_F : Constantes de Freundlich.

k_1 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre;

q_t : La quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g).

q_{max} : La quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).

k_2 : La constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo- second ordre ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)

C_1 : Concentration de la solution mère (mg/l).

V_1 : Volume de la solution mère à prélever.

C_2 : Concentration de la solution fille.

V_2 : Volume de la solution mère fille.

q_e : La quantité adsorbée à l'équilibre

A: Absorbance de la solution

I_0 : Intensité du faisceau émergent

I: Intensité du faisceau incident

C: Concentration molaire (mol/l)

L: L'épaisseur de la cuve (cm)

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm).

R^2 : Coefficient de corrélation

- **Symboles grecs**

ΔH : variation d'enthalpie (J/mol)

ΔG : variation d'entropie (J/mol)

ΔS : variation d'entropie (J. mol⁻¹.K⁻¹)

ω : vitesse d'agitation (tr/min)

- **Abréviations**

BM: Bleu de méthylène.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UV-V : Ultraviolet-Visible

pH : Potentiel Hydrogène

GOO: Grain Over-Over

GO: Grain Over

Soalka : société algérienne du kaolin.

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier

Sommaire

Sommaire

1 Table of Contents

Introduction Générale.....	1
Généralités sur les colorants.....	3
2.1 Introduction.....	3
2.2 Définition	3
2.3 Origine des colorants	3
2.4 Classification des colorants.....	4
2.4.1 Classification selon la structure chimique	4
2.4.2 Selon la méthode d'application	4
2.5 Utilisation et application des colorants	6
2.6 Toxicité des colorants des rejets industriels.....	6
2.7 Techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées.....	6
2.7.1 Le traitement physique :	6
2.7.2 Le traitement chimique	7
2.7.3 Le traitement biologique.....	8
2.7.4 Photo-décomposition de colorant dans les eaux usées	8
3 Généralités sur l'adsorption	9
3.1 Introduction.....	9
3.2 Définition de l'adsorption	9
3.3 Type d'adsorption	9
3.3.1 Adsorption physique ou (physisorption)	9
3.3.2 Adsorption chimique ou (chimisorption)	10
3.4 Description de mécanisme de l'adsorption	11
3.5 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	11
3.5.1 La nature de l'adsorbant	11
3.5.2 La nature de l'adsorbat	12
3.5.3 Les conditions opératoires	13
3.6 Classification des isothermes d'adsorption.....	13
3.6.1 Classification de Giles	13
3.6.2 Modèle d'isotherme d'adsorption.....	15
3.7 Cinétique d'adsorption.....	18

3.7.1	Modèles basés sur la réaction	18
3.7.2	Modèle basé sur la diffusion.....	20
3.8	Etude thermodynamique	21
4	Les adsorbants	23
4.1	Définition	23
4.2	Différents types d'adsorbant	23
4.2.1	Le charbon actif	23
4.2.2	Les adsorbants Minéraux.....	23
4.3	Critère de la bonne qualité de l'adsorbant	24
4.4	Adsorbants alternatifs	24
4.4.1	Les adsorbants alternatifs bon marché.....	24
4.5	Les sous-produits de kaolin	25
4.5.1	Structure cristalline de quartz	26
4.5.2	Composition chimique de quartz	27
4.5.3	Domaines d'utilisations du quartz [60]	27
1	Matériels et méthodes.....	28
1.1	Introduction.....	28
1.2	Matériel et produits chimiques.....	28
1.2.1	Matériel.....	28
1.2.2	Produit chimique.....	29
1.3	Adsorbat	29
1.3.1	Préparation des solutions de bleu de méthylène (BM)	30
1.3.2	Méthodes de dosage : la spectrophotométrie UV-Visible	31
1.3.3	Courbe d'étalonnage de BM.....	32
1.4	L'adsorbant	32
1.4.1	Traitement des sous-produits du kaolin.....	32
1.4.2	Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})	33
1.5	Caractérisation des adsorbants	34
1.5.1	Masse volumique apparente	34
1.5.2	L'humidité	34
1.5.3	Taux de cendres	35
1.6	Application des sous-produits du kaolin dans l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM)	35
1.6.1	Cinétique d'adsorption de colorant BM par les sous-produits du kaolin	35

1.6.2	Effet du pH	35
1.6.3	Effet de la vitesse d'agitation	36
1.6.4	Effet de la température	36
1.6.5	Effet de la concentration initiale.....	36
1.6.6	Détermination de taux d'élimination du colorant(%).....	36
1.6.7	Calcul des quantités adsorbées	37
2	Résultats et discussions	38
2.1	Introduction.....	38
2.2	Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant	38
2.2.1	Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la dose de substrat (adsorbant).	38
2.2.2	Effet de la vitesse d'agitation	40
2.2.3	Influence du pH	41
2.2.4	L'influence de la concentration	42
2.2.5	Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques	43
2.3	Etude de l'isotherme d'adsorption	45
2.3.1	Type d'isotherme	46
2.3.2	Modélisation des isothermes d'adsorption	46
2.3.3	Modèle de Langmuir	46
2.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	49
2.4.1	Modèle cinétique de premier ordre.....	50
2.4.2	Modèle cinétique de second ordre	51
2.4.3	Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	52
	Conclusion générale.....	54
	Références bibliographiques	

Introduction générale

L'élimination de la couleur à partir des eaux usées provenant de différentes industries est un sujet d'actualité et de discussion dans le monde ; la couleur étant utilisée dans l'industrie textile, céramique, plastique, agroalimentaire et cosmétique [1]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2] ; ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [3].

Près de 5 à 25% des colorants appliqués sur les tissus ne sont pas fixés et se retrouvent dans les eaux usées et sont susceptibles de polluer les eaux, les espèces aquatiques notamment la faune et la flore. Les colorants organiques sont des polluants persistants. Leur élimination appelle des méthodes appropriées.

L'adsorption sur charbon actif, est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart des temps importé. Ainsi, la recherche de nouveaux produits qui proviennent d'une source bon marché et disponible, s'avère utile.

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant d'un matériau, le sous-produit de kaolin riche en quartz (sable), issu de gisement de Tamazert d'El Milia (Jijel, Algérie), pour éliminer un colorant cationique le bleu de méthylène en milieu aqueux.

L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur nos supports solides, à savoir le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale du BM, la température et la vitesse d'agitation a été étudiée. Afin de mieux comprendre le mode de fixation du colorant nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier la cinétique, la thermodynamique et les isotherme d'adsorption.

Dans cette étude, nous avons adopté le plan suivant :

Partie I : On y trouve une synthèse bibliographique, répartie en trois chapitres

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les colorants.
- Le deuxième chapitre traite la théorie de l'adsorption.
- Le troisième chapitre consiste à une synthèse des connaissances sur les adsorbants et leurs propriétés

Partie II : Elle comporte deux chapitre

- Le premier chapitre présente le matériel et méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- Le deuxième chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que les recommandations futures pour une éventuelle amélioration de matériau utilisé.

2 Généralités sur les colorants

2.1 Introduction

La décharge de colorants dans l'hydrosphère peut causer des dommages à l'environnement puisque les colorants donnent à l'eau une couleur indésirable et réduisent la pénétration de lumière du soleil, ainsi certains colorants peuvent être cancérogènes et toxiques. Malheureusement des fractions importantes de colorants réactifs (10-50 %) sont gaspillées durant le processus de teinture [4], sachant que plus de 7.10^5 tonnes de colorants sont produits annuellement [5]. La raison pour laquelle de nombreux chercheurs dans le domaine de traitement des eaux s'intéressent à l'élimination des colorants réactifs.

2.2 Définition

Un colorant (textile, cosmétique, agroalimentaire...) est un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans le domaine du visible (400 à 800 nm) [6] et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques comprenant la liaison hydrogène, de van der waals, ou les forces ioniques ainsi que dans certains cas chimiquement liées par des liaisons covalents [7].

2.3 Origine des colorants

Les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [6]. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les autochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Les autochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants. L'addition d'un groupe autochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur.

Au final, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes.

2.4 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structures chimiques et leurs méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastique, etc.)

2.4.1 Classification selon la structure chimique

Dans cette méthode, les colorants sont regroupés selon certains dispositifs structuraux chimiques communs ; suivant cette méthode de classification, un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochromes qui permet sa fixation [8], le tableau 1 représente les principaux groupes chromophores et auxochromes.

Tableau 1 : principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9]

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

2.4.2 Selon la méthode d'application

2.4.2.1 Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc).

Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [10].

2.4.2.2 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement

insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acide ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-\text{SO}_3\text{Na}$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc. [10].

2.4.2.3 Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. [11].

2.4.2.4 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie [11], ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

2.4.2.5 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

2.4.2.6 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur, Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'antraquinone qui s'appliquent à basse températures ($30^\circ < T < 60^\circ$) [7].

2.5 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [12] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médical...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles
- Dans l'imprimerie (encre, papier)

2.6 Toxicité des colorants des rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...) [13].

2.7 Techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine [8].

Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

2.7.1 Le traitement physique :

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux colorées entre autres :

- ✓ La filtration sur membrane
- ✓ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- ✓ Adsorption (sur charbon actif)

- ✓ Osmose inverse
- ✓ Incinération

2.7.2 Le traitement chimique

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

* O₂: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.

* H₂O₂: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

* O₃: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

2.7.3 Le traitement biologique

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années [14]. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobie a besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée. Tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air [8].

2.7.4 Photo-décomposition de colorant dans les eaux usées

Dans cette étape il existe trois techniques principales. La photo-dégradation directe, les processus de photo-oxydation et de photo-réduction. La photo-dégradation directe est un processus dans lequel la dégradation procède par excitation directe du polluant par la lumière UV [15]. La photo-oxydation est un processus d'oxydation axés sur la lumière initiée par des espèces oxydantes actives tels que l'oxygène moléculaire ou les radicaux hydroxyles [16] et la photo-réduction est axée sur la lumière principalement initiée par une source d'hydrogène [17].

3 Généralités sur l'adsorption

3.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. Pour la première fois, le terme 'adsorption' a été utilisé par Keyser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surface pleines voisines [18]

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [19]. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante : $S + A = SA$

3.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [20], donc tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène s'appelle « l'adsorption » [21]. L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau [22].

3.3 Type d'adsorption

3.3.1 Adsorption physique ou (physisorption)

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupement d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondé sur l'attraction mutuelle des molécules d'adsorbat et de l'adsorbant sous l'action des forces de van der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à

l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petit moment dipolaires instantanés. Un petit dépôt local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive [23,24].

3.3.2 Adsorption chimique ou (chimisorption)

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des Énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [25]. L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

Tableau 2 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique

	adsorption chimique	adsorption physique
nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant /adsorbât (force ioniques)	Liaisons faibles (force de van der waals)
quantité adsorbée	Déterminer par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbées (multicouches)
caractères de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristiques du Phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	>50KJ/mol	<50KJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il ya diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limite	Très marquée
Mobilité des espèces	Limite	Très rapide

3.4 Description de mécanisme de l'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [26,27]

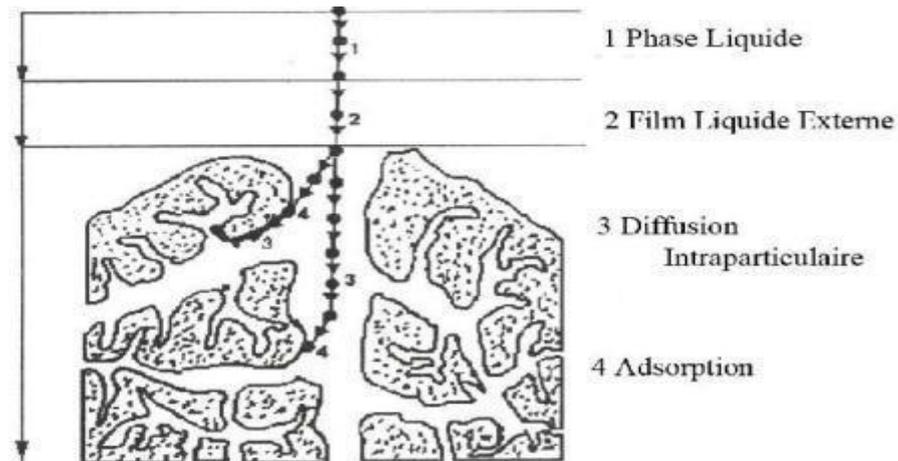


Figure 1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [28]

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

3.5 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption en phase liquide entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption [29 ,30] dont les principaux sont décrits ci-après :

3.5.1 La nature de l'adsorbant

➤ **Surface spécifique :** L'adsorption lui est proportionnelle [31]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la détermination de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption par ce que la surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie sa porosité totale [32].

➤ **la distribution de la taille des pores :** leur rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans les limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz ainsi le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé sur un déchet de kaolin à pores fines.

➤ **La densité et la nature des groupes fonctionnelles qui se trouve à la surface.**

3.5.2 La nature de l'adsorbat

L'adsorption est influencée par la structure chimique de corps dissous : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ; les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone par ce que les composés aromatiques sont moins solubles que les composés aliphatiques [33].

➤ **La polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques (hydrocarbures, colorants synthétiques, phénols,...ect.) est importante avec les adsorbants hydrophobes (argiles, charbon actif,...etc. ;) [33]

➤ **la solubilité :** est la capacité d'une substance (bleu de méthylène) à se dissoudre dans une autre substance, solvant (eau) pour former un mélange homogène appelé solution, elle est de 40g/L à 20 C° [34].

➤ La taille des molécules

➤ La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

3.5.3 Les conditions opératoires

La concentration en adsorbant et en adsorbé ;

La température de la solution ;

La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorptions ;(cas des mélanges).

Le pH des milieux ;

Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé ;

La vitesse d'agitation.

3.6 Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbé en solution aqueuse (par exemple le bleu de méthylène) et un adsorbant (par exemple le kaolin). En faisant la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre $q_e = f(C_e)$, à une température donnée, on obtiens plusieurs couples (C_e, q_e) . Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de Concentration et de températures.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leurs formes, Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haut affinité) et C (partition constante). La figure 2 représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

3.6.1 Classification de Giles

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al [35] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées sigmoïde (S), Langmuir (L), haute affinité (H) et partition constante (C) basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été représentées.

3.6.1.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [36].

Le modèle de Langmuir indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [37]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [38].

3.6.1.2 Classe S

Les isothermes de cette classe présente à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autre molécule (adsorption coopérative), ceci est du aux molécules qui s'attirent par des forces de van Der Waals, et se regroupe en îlots dans lesquels elles tassent les unes contres les autres[36]. Ce comportement est favorisée, d'une part, quant les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant[39].

3.6.1.3 Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparait importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution ce phénomène ce produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [36].

3.6.1.4 Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [36]. La forme de chaque type d'isothermes est illustrée sur la figure 2.

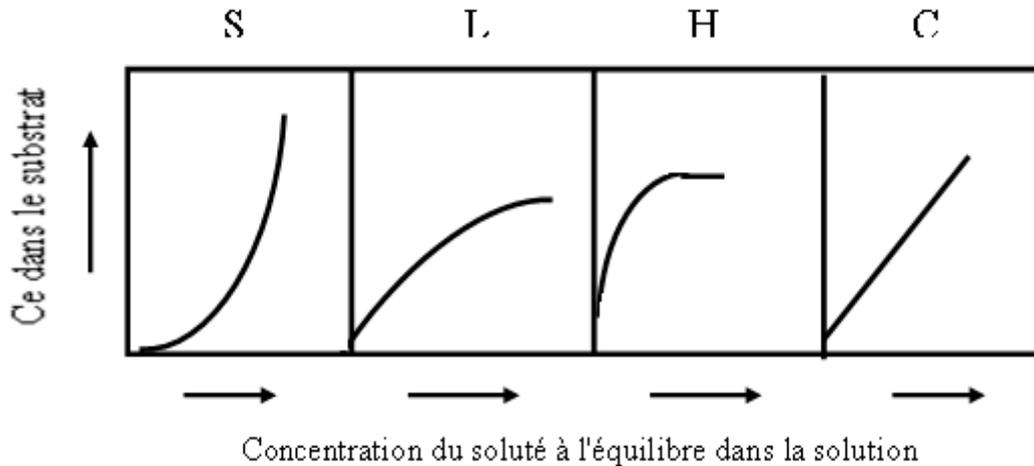


Figure 2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

3.6.2 Modèle d'isotherme d'adsorption

3.6.2.1 Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par le physicien américain Irving Langmuir en 1918. Le modèle d'adsorption de Langmuir [40] est établi sur les hypothèses suivantes :

- 1) uniformément sites énergétique d'adsorption
- 2) couverture monocouche
- 3) aucune interaction latérale entre adsorbés molécule.

Graphiquement, un plateau caractérise l'isotherme de Langmuir. Par conséquent, à l'équilibre le point de saturation est atteint là où aucune autre adsorption ne peut se produire. Une hypothèse de base est que la sorption a lieu à des sites homogène spécifique dans l'adsorbant. Une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site. Une expression mathématique de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Ou :

q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorption à l'équilibre (mg /g) ;

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono moléculaire de soluté (mg /g) ;

C_e : concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

X : quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant(g) ;

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme ($k_L \cdot C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de LANGMUIR se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme ($K_L \cdot C_e$) devient largement supérieur à 1. Cela implique tend vers q_m .

$$q_e = q_m \quad (3)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L [41].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

On multiplie l'équation (4) par (C_e) on obtient l'équation (5)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (5)$$

3.6.2.2 Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution. L'isotherme de Freundlich approuve l'hétérogénéité de la surface et suppose que l'adsorption se produit sur des sites avec une énergie d'adsorption différente ; L'énergie

d'adsorption varie comme une fonction de couverture de surface [42]. Cette équation est également applicable à l'adsorption multicouche est exprimé par l'équation prend la forme suivante:

$$q_e = \frac{K_F}{n} C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Ou:

K_F : constant de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire comme suit [41].

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

La forme d'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant .selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [43].

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C ;

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S ;

$1/n < 1$: l'isotherme est concave de type L ;

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H ;

Si :

n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est bonne (facile) ;

n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;

n est inférieur à 1, l'adsorption est faible .Dans ce cas, une masse importante d'adsorption est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté [44].

3.6.2.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par

une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [45].

$$q_s = \left(\frac{RT}{bt} \right) \ln(K_T \cdot C_s) \quad (8)$$

Ou sous la forme :

$$q_s = B_1 \ln K_T + B_1 \ln C_1 \quad (9)$$

Avec :

$B_1 = RT/bt$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption ;

K_T (L.g⁻¹) : la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison.

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

3.7 Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétique d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types, ceux basés sur la réaction et ceux fondés sur la diffusion [46].

L'étude cinétique était nécessaire pour décrire l'ordre de réaction du système d'adsorption ainsi que pour identifier le type d'adsorption contrôlant processus. La modélisation cinétique de l'adsorption de BM sur le déchet de kaolin a été étudiée en utilisant quatre modèles célèbres : premier ordre, second ordre, diffusion externe et diffusion interne ou intra particulaire.

3.7.1 Modèles basés sur la réaction

3.7.1.1 Cinétique de premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier-ordre est exprimé Comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_s - q_t) \quad (10)$$

Ou :

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t , K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

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

$$q_e = (C_0 - C \frac{v}{m_t}) \frac{v}{m} \quad (11)$$

Ou :

v : volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

L'intégration de l'équation (I.12) entre 0 et t , conduit à l'équation (I.14) suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (12)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre K_1 .

3.7.1.2 Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de second ordre et son équation différentielle s'écrit [47].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Ou :

K_2 : est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

L'intégration de l'équation (13) entre (0) et (t) conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (14)$$

Ou encore :

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de $1/(q_e - q_t)$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 .

3.7.2 Modèle basé sur la diffusion

3.7.2.1 Modèle de diffusion externe

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe qui est une étape militante, l'adsorption peut être présentée par l'équation [44]:

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = - K_f \frac{A}{v} \cdot t \quad (16)$$

Avec:

K_f : coefficient de distribution externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)

A/v : Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}). Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln(C_t/C_0)$ en fonction de t .

3.7.2.2 Modèle de diffusion intra particulaire

La diffusion intra particulaire est fréquemment l'étape militante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire proposé par weber et Moris [48].

$$q_e = K_D \sqrt{t} + C' \quad (17)$$

K_D : coefficient de diffusion interne ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_D et de mettre en évidence les différentes étapes de processus.

La première portion de droite est attribuer à la diffusion de l'adsorbat du sein de la solution à la surface de l'adsorbant ou à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant .La deuxième portion de droite décrit une adsorption graduelle ou la diffusion intra particulaire dans le macro, méso et micropore est l'étape militante .un troisième segment de droite peut apparaitre .Ce dernier est attribuer à l'établissement d'un équilibre (la diffusion intra-particulaire est terminée).

3.8 Etude thermodynamique

L'estimation des paramètres thermodynamiques est nécessaire pour évaluer la faisabilité du processus d'adsorption. il s'agit d'un changement de norme dans énergie libre ΔG (Kj /mol), enthalpie ΔH° (Kj/mol)et entropie ΔS° (J/mol. K).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [49].

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (18)$$

Avec :

q_e : quantité de colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg /g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (19)$$

C_e : concentration de colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L)

Donc :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (20)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG)d'un système subissant une transformation à température et pression constante est donnée par l'équation (21).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (21)$$

Avec :

ΔH :Variation de l'enthalpie

ΔS :Variation de l'entropie

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d .

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (22)$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = -R.T.\ln K_d \quad (23)$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (24)$$

Alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (25)$$

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$; $\Delta H^0/R$ et $\Delta S^0/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine, le signe de ΔH^0 du processus nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [50], et d'autre part la valeur de ΔS^0 qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide, tandis que la valeur de ΔG^0 nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

4 Les adsorbants

4.1 Définition

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. ces adsorbant sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [51]

4.2 Différents types d'adsorbant

4.2.1 Le charbon actif

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés.

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une Structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres et sont des excellent adsorbant : la capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

4.2.2 Les adsorbants Minéraux

a) Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différent par la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g. mais, ils présentent une bonne sélectivité [52].

b) Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'alumines Al(OH)₃ qui conduits à un produit de composition approximative Al₂O₃ ,2(H₂O), possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison

hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m²/g [53].

c) Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter). Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m²/g [54].

d) Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes. Les capacités d'adsorption élevées des argiles résultent d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge négative attire les espèces chargées positivement leurs propriétés de sorption viennent aussi de leur surface spécifique, de leur porosité et de leur capacité d'échange cationique élevée. Le prix des argiles sur le marché est de 20 fois moins cher que celui du charbon actif.

4.3 Critère de la bonne qualité de l'adsorbant

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

4.4 Adsorbants alternatifs

4.4.1 Les adsorbants alternatifs bon marché

Selon Bailey et al. [55], un adsorbant peut être considéré à faible coût s'il nécessite peu de transformations, s'il est abondant dans la nature ou est un sous-produit ou un déchet d'une autre industrie.

De nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le domaine de la gestion des déchets et de contrôle de la pollution, pour développer des adsorbants alternatifs moins chers que les charbons actifs. A cet effet, divers matériaux ont été étudiés ; ils comprennent à la fois des matériaux naturels, des déchets et des sous-produits générés par de nombreuses industries. Ces matériaux ont été utilisés en tant que tels et parfois après un traitement, et sont connus comme adsorbants bon marché. Ces derniers peuvent être classés de deux façons : soit selon leur origine, soit en fonction de leur nature.

4.5 Les sous-produits de kaolin

La qualité de la matière influe énormément sur la qualité des produits finis. Ainsi nous aurons également plusieurs catégories [56] de produits finis, qui sont actuellement commercialisés au complexe de kaolin d'El Milia. Lors du traitement de la matière première, il en résulte une proportion importante (environ 80%) de dérivés ou de sous-produits siliceux qui peuvent être recyclés.

La concentration de la matière première du gisement de kaolin de Tamazert donne des rejets composés de sables quartzeux [57]. D'après les essais de traitement du complexe de kaolin d'El Milia, réalisé par KHD, on obtient quatre qualités de sous-produits caractérisés par des granulométries et des teneurs en silice distinctes :

- 2 qualités de sables grossiers riches en silice (GOO) et (GO).
- 2 qualités de sables fins moins riches en silice mais présentant des teneurs élevées en alumine (GW1 et GW2).

Parmi les sous-produits issus du traitement de kaolin, la fraction GO riche en silice (tableau3) et qui constitue par conséquent un meilleur sous-produit. Celui-ci pouvant subir un recyclage sans un traitement plus approfondi.

Tableau 3 : La composition minéralogique et perte au feu du sous-produit GO [58].

Sous-produit	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	MgO(%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	PF (%)	Total(%)
GO	8	1	0	0	0	0	3	0	0	1	9
Composition	0,91	1.93	.75	.18	.21	.25	.01	.25	.03	.88	9.40

Il est constitué principalement de quartz (SiO_2), exempt de matière organique, mais contient tout de même quelques impuretés métalliques comme par exemple des oxydes de fer et d'aluminium.

4.5.1 Structure cristalline de quartz

Le quartz est une forme cristalline de la silice. Sa forme cristalline courante est dite forme α , c'est la forme stable du quartz pour des températures inférieures à 573°C et à pression ordinaire. Pour des températures supérieures à 573°C on obtient la forme β ou quartz β qui cristallise dans le système hexagonal. Ce dernier est constitué d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 agencés de manière à ce que chaque oxygène des sommets des tétraèdres soit partagé avec les tétraèdres voisins (Figure 3). Cette forme est stable jusqu'à 870°C et elle est réversible. Au delà de 870°C , le quartz β se transforme en tridymite, forme stable jusqu'à 1470°C , puis en cristobalite entre 1470°C et 1723°C , température de fusion de la silice.

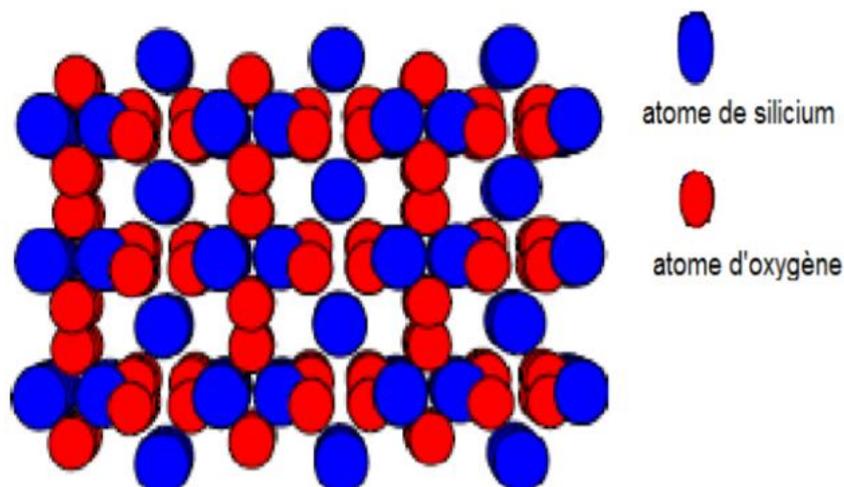
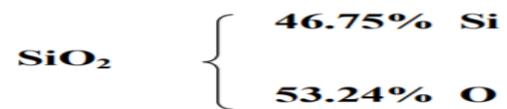


Figure 3 : Structure cristalline du quartz de forme β .

Au sein du quartz, les liaisons Si-O n'ont pas toutes la même longueur : chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, deux d'entre eux étant situés à une distance de $1,605 \text{ \AA}$ et les deux autres étant situés à une distance de $1,613 \text{ \AA}$ [59].

4.5.2 Composition chimique de quartz



Le reste représente les éléments en faible teneur: Li, Na, Al, H, K, Rb, Ca, Mn, Ti, Cs, Pb, Ag, Sn, Cu, Zn, V, Cr, Et U.

4.5.3 Domaines d'utilisations du quartz [60]

Le quartz est un matériau utilisé dans plusieurs domaines:

- ✓ Purification des eaux;
- ✓ Sablage industriel;
- ✓ Matériau de décoration;
- ✓ Réalisation de sol industriel.

1 Matériels et méthodes

1.1 Introduction

Ce présent chapitre est consacré à la description des matériaux et des méthodes expérimentales utilisés lors de cette étude. Dans le but de réduire la concentration du bleu de méthylène en solution aqueuse, nous avons opté pour le matériau « sous-produits du kaolin ».

Nous nous sommes appliqués à déterminer les conditions de traitement optimales permettant un meilleur abattement de la pollution. Ainsi au cours de ces manipulations, nous étudierons l'effet de certains paramètres tel que le pH, la vitesse d'agitation, la température et la concentration... sur l'efficacité du traitement. Le rendement du traitement sera estimé en suivant l'absorbance de la solution.

1.2 Matériel et produits chimiques

1.2.1 Matériel

- **PH-mètre**: la mesure du pH et la lecture de la température des solutions aqueuses de Bleu de Méthylène, a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque HANNA muni d'une électrode en verre.
- **Balance** : Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN de précision $\pm 0,0001$ g.
- **Centrifugeuse**: La séparation du mélange (adsorbat-adsorbant) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000trs /min pendant 3min.
- **Plaque chauffante** : le chauffage et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque HEIDOLPH.
- **Conductimètre** : La conductivité de l'eau distillé a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB.
- **Spectrophotomètre UV-Visible** : les absorbances des solutions de colorant ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-V à double faisceau de marque SHIMADSU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

1.2.2 Produit chimique

Nous donnons dans le tableau 4 suivant, les caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit chimique	Formule	Masse Molaire (g /mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,5	37	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	97	BIOCHEM Chemopharma
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,5	BIOCHEM Chemopharma

1.3 Adsorbat

L'adsorbat utilisé dans notre étude est le Bleu de Méthylène (BM). C'est un colorant cationique, est un composé organique dont la formule chimique est bis-(Diméthylamino) - 3,7 phenazathionium chlorure. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool [61].

Les caractéristiques physico-chimiques et sa formule, sont données respectivement dans le tableau 5 et la figure 4

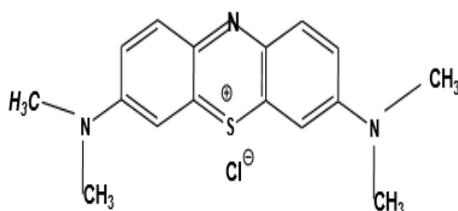


Figure 4 : Formule développée de Bleu de Méthylène

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Methylene

Nom usuel	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau	λ_{\max}
Bleu de Methylene	$C_{16}H_{18}CN_3S$	$319,852 \pm 0,022$ g/mol	élevée	665nm

- **Utilisation**

C'est le plus important des colorants basiques. Le bleu de méthylène chimiquement pur est peu utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit des excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers (Protozoaires par exemples) [62].

- **Dangers**

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est peu ou pas toxique, mais ne doit être en aucun cas utilisé comme colorant alimentaire. Il tache facilement la peau et les vêtements [63].

1.3.1 Préparation des solutions de bleu de méthylène (BM)

Pour préparer la solution mère (100mg/L), nous avons pris 100 mg du bleu de méthylène (BM) nous la dissoute, puis nous l'avons dilué avec l'eau distillé jusqu'à 1 litre dans une fiole jaugée. A l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène.

Les solutions étalons de concentration en Bleu de Méthylène variant de 1 à 4.5mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100mg/L. Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (26)$$

C_1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C_2 : concentration de la solution fille ;

V_1 : volume de la solution mère à prélever ;

V_2 : volume de la solution fille à préparer.

1.3.2 Méthodes de dosage : la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celle-ci sont capables d'adsorber les photons dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800nm, la spectrophotométrie utilisée est un spectrophotomètre à double faisceau piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances.

La concentration (C) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation de Beer -Lambert

$$A = \varepsilon l C = -\log \frac{I}{I_0} \quad (27)$$

Où

ε : est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition donnée (L/mol.cm)

I_0 : Intensité du faisceau incident

I : Intensité transmise de faisceau traversant l'échantillon ;

l : longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (largeur de la cuve ou cellule en cm).

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{\max} est déterminé après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800nm sur un échantillon de solution de colorant. Nous donnons sur la figure 5, le spectre visible du Bleu de Méthylène. Il ressort de cette figure que la longueur d'onde maximale λ_{\max} est de 665nm.

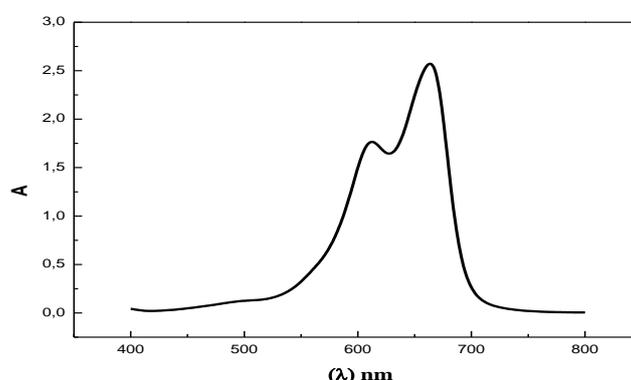


Figure 5 : Spectre visible du colorant bleu de méthylène 100mg/L

1.3.3 Courbe d'étalonnage de BM

Pour calculer la concentration résiduelle en colorant (BM) après l'adsorption, la courbe d'étalonnage a été utilisée. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance) à partir de solutions de concentrations connues de composé à doser obtenues par des dilutions successives. Après l'adsorption, l'absorbance de la solution a été mesurée, et sa concentration est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène est présentée sur la figure 6 ci-dessous :

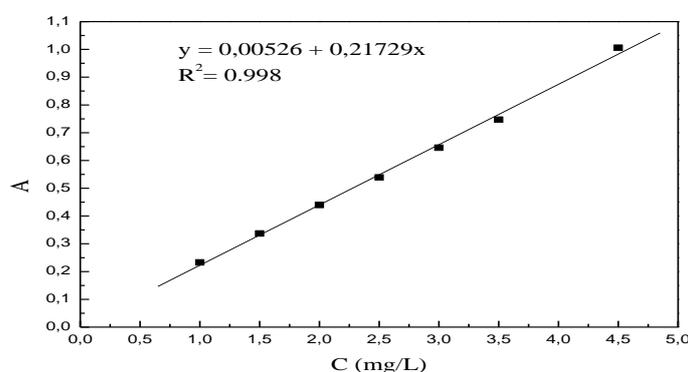


Figure 6: Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène (BM)

1.4 L'adsorbant

L'adsorbant utilisé dans ce travail (les sous-produits du kaolin), a été fournis par l'unité de kaolin d'El Milia, relevant de la société Algérienne du kaolin (Soalka) implanté à proximité de gisement du kaolin (Nord-Est d'Algérie).

1.4.1 Traitement des sous-produits du kaolin

a) Lavage, Broyage et tamisage

Dans cette étape, les sous-produits sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois, puis séchée à l'étuve pendant 12 heures à 105°C, ensuite ont été broyés et tamisés en utilisant un tamis de diamètre < 100 µm.

b) Activation par l'acide H₂SO₄

L'activation acide comprend le traitement de l'adsorbant avec une solution d'acide sulfurique concentrée (H₂SO₄) dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle permet aussi d'éliminer les impuretés minérales.

c) Séchage et tamisage

Enfin l'échantillon activé a été récupéré, puis mis dans des cristallisoirs et séché dans une étuve à 110 C° pendant 24h. Le solide obtenu a été broyé dans un mortier puis tamisé par un tamis de diamètre < 100µm.

1.4.2 Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})

Le point isoélectrique (le point de charge nulle) est le pH où les charges positives de la surface de l'adsorbant sont égales aux charges négatives. Si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺ et le support devient un échangeur anionique; au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{PZC} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution et le support devient alors échangeur cationique.

Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par Nandi [64]. Cette méthode consiste à ajouter 0,1 g de l'adsorbant à 100 mL de solution de NaCl (0.01M) à différents pH allant de 2 à 12 (on ajuste les pH avec des solutions de HCl et de NaOH à 0.01M). La suspension est alors agitée pendant 24 heures au bout desquelles on mesure son pH final (pH_f). Le point isoélectrique est déterminé en traçant pH_f = F (pH_i), l'intersection de la courbe avec la première bissectrice donne la valeur du pH_{PZC}. Les résultats sont représentés dans la figure 7 ci-dessous :

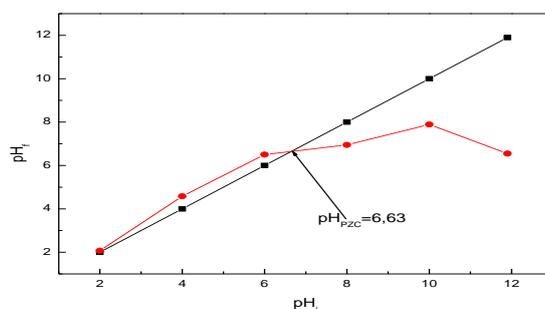


Figure 7 : Point isoélectrique de l'adsorbant m= 100mg, v= 50ml, vit= 500 tr/min, t= 18h

1.5 Caractérisation des adsorbants

1.5.1 Masse volumique apparente

Pour mesurer la densité apparente, on introduit une quantité de sous-produit du kaolin dans un pycnomètre, de volume $V= 10\text{cm}^3$, on pèse le pycnomètre vide (m_0) et avec l'adsorbant (m_1).

$$P_{\text{app}} = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (28)$$

Avec:

P_{app} : masse volumique apparente (g/cm^3).

m_1 : masse du pycnomètre remplie avec de la biomasse (g).

m_0 : masse du pycnomètre vide (g)

v :volume

La masse volumique apparente moyenne pour tous les échantillons est :

$$\frac{\Delta m}{V} = 0,9976\text{g}/\text{cm}^3.$$

1.5.2 L'humidité

L'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, elle est déterminée par le séchage de l'adsorbant dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant, elle est calculée par la relation suivante [65]:

$$H(\%) = \frac{M_0 - M_1 \times 100}{M_0} \quad (29)$$

$$H(\%) = \frac{37,6188 - 37,6153 \times 100}{37,6188} = 0,00930\%$$

Avec:

H: humidité en pourcentage massique (%)

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

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

1.5.3 Taux de cendres

Il permet de connaître la part de la matière minérale dans l'adsorbant.

Mode opératoire: On pèse un gramme d'adsorbant sec et on l'introduit dans un creuset à calcination, soit p_1 le poids d'adsorbant mis dans le creuset. On place ensuite le creuset dans un four à 600°C pendant 45 min. Après refroidissement, on pèse à nouveau le creuset, soit p_2 le poids des cendres dans le creuset. On exprime le taux de cendres par l'équation [66]

$$\%C = (p_2 - p_1) \times 100 \quad (30)$$

$$\%C = (37,5950 - 37,6188) \times 100 = 0,063\%$$

1.6 Application des sous-produits du kaolin dans l'adsorption du Bleu de Méthylène (BM)

1.6.1 Cinétique d'adsorption de colorant BM par les sous-produits du kaolin

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement [67].

L'adsorption de colorant cationique BM sur l'adsorbant étudié a été effectuée comme suit :

Une certaine quantité de l'adsorbant, a été mis en suspension dans une solution de 500mL de BM de concentration 25mg/L à un pH libre et à la température (20°C ± 2). Le flacon fermé est déposé sur une plaque d'agitation magnétique, une agitation de 5000 tr/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Après un temps d'agitation donné un certain volume est prélevé » et centrifugé à 5000tr/min pendant 5 minutes. Enfin la concentration résiduelle de colorant est déterminée par UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_e = f(t)$.

1.6.2 Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur [68]:

- 1) la quantité adsorbée
- 2) La charge de la surface de l'adsorbant.
- 3) Le degré d'ionisation de l'adsorbat.

4) Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM, a été étudié sur une large gamme de pH= 2 à 10. Avec une concentration initiale de 25mg/L, une masse de l'adsorbant de 6g/L et à température constante ($20\pm 2^\circ\text{C}$). Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0.1M) ou de NaOH (0.1M).

1.6.3 Effet de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été réalisées à différentes vitesses d'agitation (500, 650, 800, 1000tr/min) nous avons mis en contact des solutions de colorant de concentration 25mg/l avec une masse d'adsorbant de 0,3g et en laisse agité pendant 90min à la vitesse désirée.

1.6.4 Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain marie permettant le maintien de la température à la valeur désirée (20° , 30° , 40° , 50° ou 60°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 6g/L de sous-produit du kaolin à la solution du bleu de méthylène (25 mg/l). Et en laisse agité à 500 tr/min pendant 90min.

1.6.5 Effet de la concentration initiale

À chaque concentration ($C=15, 20, 25, 50, 60, 75, 85, 100(\text{mg/g})$), nous avons mis en contact 50ml de la solution de BM (25mg/L) avec 0,3g d'échantillon et en laisse agité pendant 90min à 20°C et sans ajuster le pH.

Les solutions colorées ont été séparées de l'adsorbant par centrifugation à 5000 ppm pendant 3min. L'absorbance de la solution a été mesurée en utilisant un spectromètre (UV-V) à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ($\lambda_{\text{max}}=665$).

1.6.6 Détermination de taux d'élimination du colorant(%)

Le taux d'élimination a été déterminé par l'équation suivante :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (31)$$

C_0 : Concentration initiale de la solution de colorant (mg/g).

C_t : Concentration de colorant à l'instant t (mg/g).

1.6.7 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$(C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (32)$$

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

V : volume de la solution (l).

q_t : Quantité fixé de colorant en mg par gramme d'adsorbant.

C_t : Concentration instantané du colorant (mg/l).

m : Masse de l'adsorbant utilisé (g).

2 Résultats et discussions

2.1 Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité de sous- produit de kaolin sur l'épuration des solutions aqueuses contenant le bleu de méthylène 'BM'. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption: le temps de contact, la dose d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH de la solution, la concentration de la molécule adsorbée et la température. Après nous avons étudié les isothermes d'adsorption. Ces dernières peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin sont les plus utilisés.

Enfin, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants.

2.2 Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du colorant

Le procédé d'adsorption du bleu de méthylène sur le sous-produit de kaolin peut être influencé par divers paramètres à savoir ; la vitesse d'agitation, la température, le pH, la concentration de l'adsorbat et la masse de l'adsorbant.

2.2.1 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants, cinétique en fonction de la dose de substrat (adsorbant).

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes doses et de déterminer la masse optimale de l'adsorbant. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [69].

- l'évolution de la capacité de rétention du bleu de méthylène sur les sous-produits de kaolin en fonction du temps de contact possède la forme des courbes de saturation.

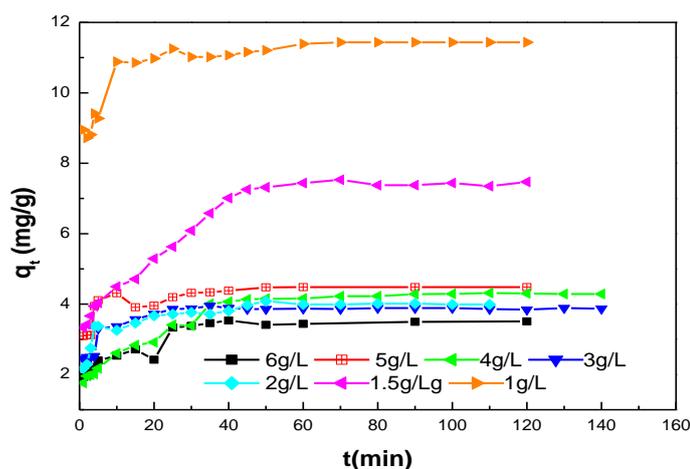


Figure 8 : Evolution de la quantité adsorbée de BM par le sous-produit de kaolin en fonction de temps de contact ($C_0=25\text{mg/l}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; $V=500\text{tr/min}$; $T=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

- En fait, on peut constater que les courbes de fixation du bleu de méthylène peuvent se diviser en deux parties : la première partie de la cinétique correspondant à une phase très courte, où la fixation du bleu de méthylène est très rapide, elle est réalisée dans les premières minutes de l'adsorption et d'une deuxième phase de rapidité moyenne où la quantité adsorbée évolue plus lentement et le taux d'adsorption est relativement faible. Cette dernière est bien représentée par un palier de saturation. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du bleu de méthylène sur des sites facilement accessibles probablement localisés sur les surfaces externes des supports solides, suivie d'une diffusion moléculaire des colorants vers les sites d'adsorption moins accessibles tels que, les espaces inter foliaires des solides. La fixation rapide s'explique par la grande affinité de support à la rétention du bleu de méthylène et par une meilleure diffusion d'adsorbat à travers les pores de cet adsorbant. Ces résultats obtenus sont similaires aux résultats de l'adsorption des colorants sur différents adsorbants[70,71],

- Le temps d'équilibre est presque identique pour toutes les cinétiques réalisées, il varie entre 20 et 40 min pour toutes les quantités étudiées.

- L'examen de l'influence du rapport S/L sur la capacité d'adsorption, a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration du colorant constante en solution.

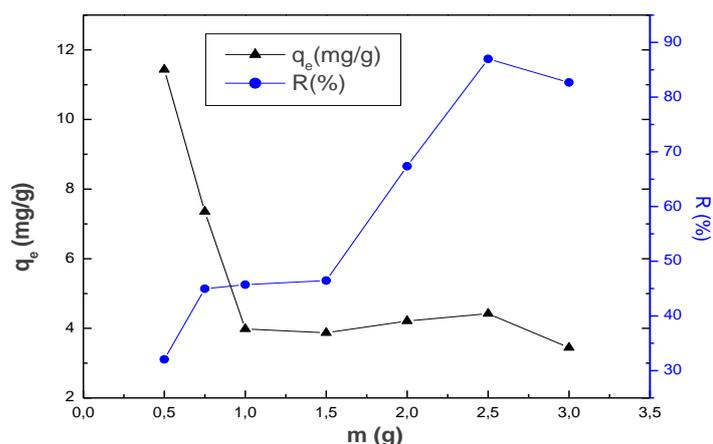


Figure 9 : évaluation de la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant ($C_0=25\text{mg/L}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; 500tr/min ; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$)

Les résultats de la figure 9, montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de Bleu de Méthylène. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation. Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des doses appliquées de l'adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention [72].

2.2.2 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la suspension et d'accélérer la diffusion des particules de la solution vers la phase solide.

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre liée directement à la consommation énergétique, et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé des vitesses de rotation de 500, 650, 800 et 1000 tr /min. Nous avons gardé les autres conditions opératoires constantes. Les résultats sont représentés sur la figure 10 :

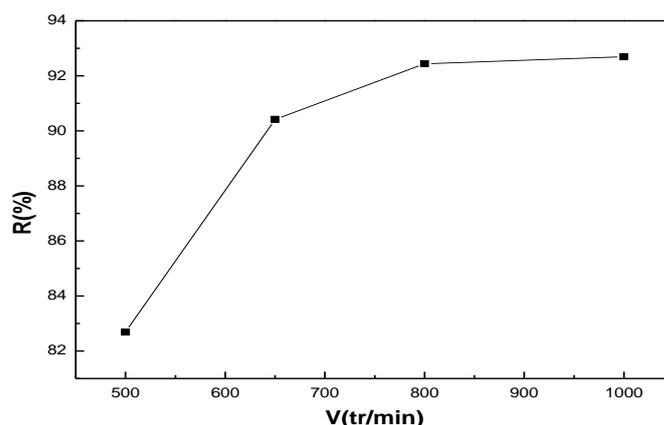


Figure 10 : Evaluation du rendement de l'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation, ($C_0=25\text{mg/l}$; $\text{pH}=\text{libre}$; $m=0,3\text{g}$; $V=50\text{mL}$; $T=20\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{\text{eq}}=90\text{min}$)

Cette figure montre une augmentation de taux de décoloration avec l'accroissement de la vitesse d'agitation de 500 à 1000 tr/min. Quand la vitesse d'agitation est très grande (supérieure à 650 tr/min), il y'a formation de grands tourbillons au sein de la solution ce qui réduit le contact adsorbat-adsorbant. D'autre part, nous avons remarqué lors de nos essais qu'une forte agitation entraîne le rejet d'une partie de l'adsorbant qui se retrouve plaquée contre les parois internes du réacteur. L'adsorbant ne participe donc pas à l'adsorption ce qui a pour effet de diminuer la quantité adsorbée.

2.2.3 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Il a été observé que l'adsorption est indépendante du pH de la solution. Comme le montre la figure 11,

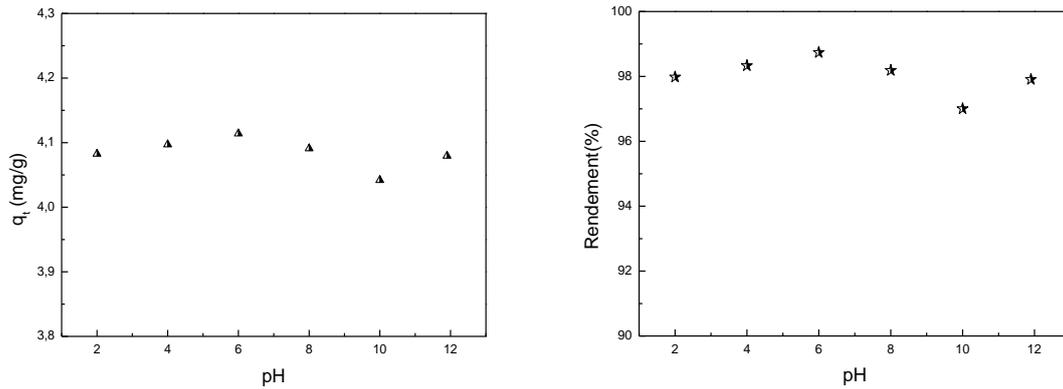


Figure 11 : Evolution de la quantité de colorant BM adsorbée en fonction du pH ($C_0=25\text{mg/l}$; $V=50\text{mL}$, $m=0,3\text{g}$; $\omega=500\text{tr/min}$; $t_{eq}=90\text{min}$; $T=20\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus, montrent que la variation du pH n’as pas d’effet important sur le phénomène d’adsorption du colorant (BM).

2.2.4 L’influence de la concentration

Pour étudier les effets de la concentration du BM sur la capacité d’adsorption, le processus a été effectué pour des concentrations initiales en colorant de 15, 20, 25, 50, 60, 75, 85 et 100mg/L. tout en maintenant constant les autre paramètres. Comme le montre la figure12.

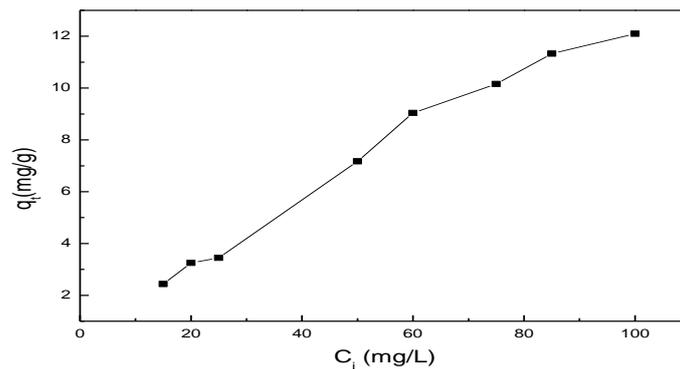


Figure 12 : Evolution de la quantité en fonction de la concentration ($m=0,3\text{g}$, $V=50\text{mL}$; $\text{pH}=\text{libre}(6,3)$; $\omega= 500\text{tr/min}$; $t_{eq}=90\text{min}$; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

La figure 12 montre que la quantité du BM adsorbée par unité de masse de sous -produit augmente avec l’augmentation de la concentration initiale de BM. Cela est dû à

l'accroissement du gradient de concentration qui favorise l'énergie cinétique des molécules du BM de la solution vers l'adsorbant [73], il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Donc le taux de saturation n'est pas encore atteint et que le sous-produit de kaolin pourrait adsorber des quantités de colorant BM plus importante, il aurait fallu augmenter les concentrations pour déterminer le seuil de saturation.

L'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant utilisé. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration initiale du bleu de méthylène dans la solution est faible, ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une monocouche et lorsque la concentration initiale est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules des adsorbants que par conséquent la rétention devient plus importante.[74,75].

2.2.5 Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. Son influence sur le procédé d'adsorption du colorant a été réalisée à différentes températures 20, 30, 40, 50 et 60°C. La température a été maintenue à la valeur désirée à l'aide d'un bain marie. Les autres conditions opératoires sont maintenues fixes.

Sur la figure 13, nous représentons le taux d'élimination du colorant MB en fonction de la température du milieu réactionnel.

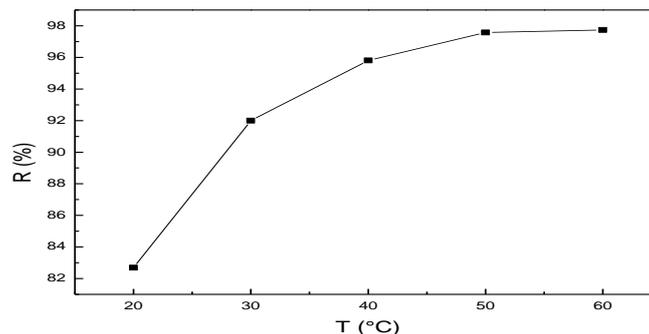


Figure 13 : Evolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction de la température (C0=25mg/L ; pH=libre(6,3) ; ω =500tr/min ; t_{eq} =90min ; m=0,3g ; V=50mL).

L'adsorption du BM d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 20 à 60°C. Comme il est clair dans la figure II.6, le rendement augmente de 83% à 98% lorsque la température augmente de 20 C° à 60 C°. L'augmentation de la température favorise l'accroissement de la vitesse de la diffusion des molécules de BM vers la couche limite externe et minimise le phénomène de résistance au transfert de matière.

L'étude thermodynamique fournit des informations utiles sur la spontanéité du processus d'adsorption ainsi que le calcul des paramètres thermodynamiques fondamentaux, tels que ΔG° , ΔH° et ΔS° .

L'effet de la température sur la constante d'équilibre d'adsorption et les paramètres thermodynamiques des équilibres d'adsorption provenant de l'intrigue linéaire de $\ln(q_e/C_e)$ en fonction de $1/T$ (voir figure 14) sont présentés dans le tableau 6.

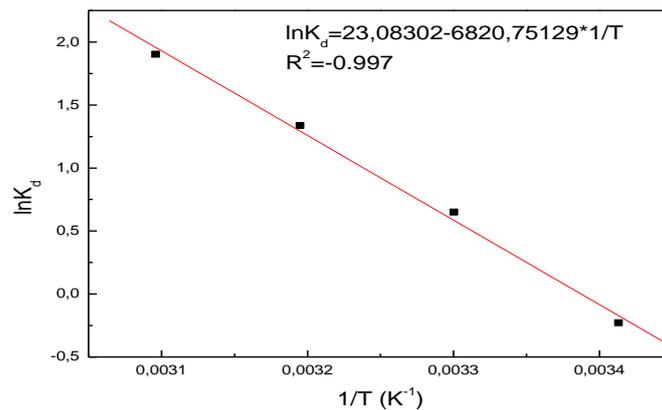


Figure 14 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (pH libre, $\omega=500$ trs/min, $V=50$ mL, $m=0,3$ g, $C_0=25$ mg/g ; $t_{eq}=90$ min) Figure 15 Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau 6: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié

T (K)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (J/mol)
293	56707,725	191,91	478,095
303			-1441,005
313			-3360,105
323			-5279,205
333			-7198,305

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent le caractère spontané du système d'adsorption étudié. Alors qu'à 20°C ΔG° est positive ce qui implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de BM sont difficilement adsorbées à cette température.

La valeur positive d'enthalpie ($\Delta H^\circ > 0$) suggèrent la nature endothermique du processus d'adsorption du colorant BM sur le sous-produit. Cette valeur n'a pas dépassé les 80kJ/mol, cela suggère que l'adsorption du colorant BM semble être un procédé d'adsorption physique.

Le signe positif de ΔS° , signifie un accroissement du désordre moléculaire des molécules de colorant en passant de la solution de colorant à la surface de l'adsorbant.

2.3 Etude de l'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour notre support.

2.3.1 Type d'isotherme

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure 16. C'est un isotherme de type S selon la classification de Giles.

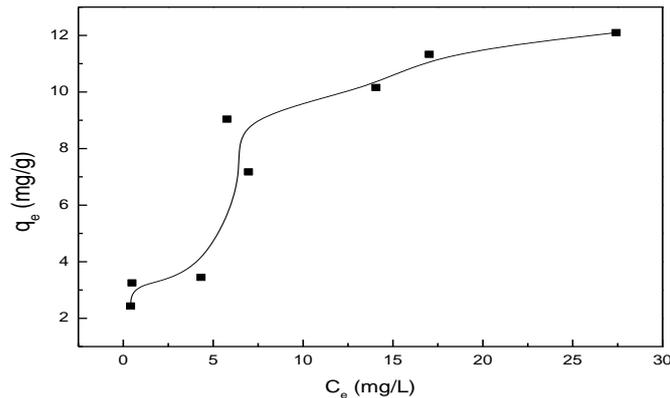


Figure 16 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur le sous-produit du kaolin.

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de 12mg/g.

2.3.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans ce travail, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

2.3.3 Modèle de Langmuir

Ce modèle, se base sur des principes fondamentaux, où la molécule adsorbée est située sur une place bien précise du matériau adsorbé. Chaque site peut occuper une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante (voir partie I).

Le tracé de la courbe $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption q_m et la constante K_L (figure 17)

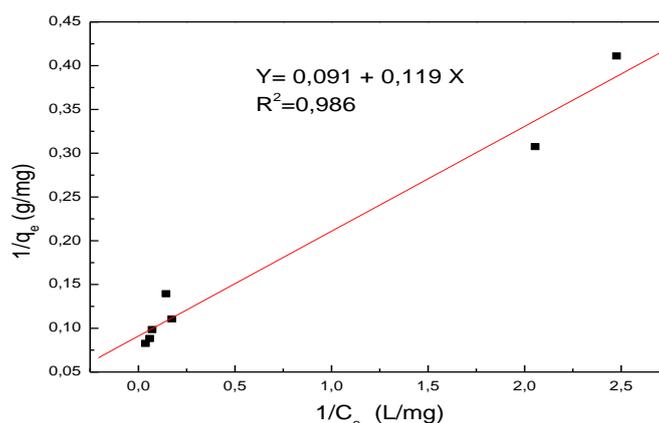


Figure 17 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (pH=libre, m=0,3g, V=50mL, T=20 ± 2°C, ω=500trs/min).

Tableau 7 : les Paramètres d’adsorption du colorant BM sur sous-produit selon le modèle de Langmuir

R ²	K _L L/mg	q _m mg/g	R _L							
			15	20	25	50	60	75	85	100
0.986	0.765	11	0.0801	0,061	0.049	0.0255	0.0213	0.017	0.015	0.013

Les résultats montrent que le processus d’adsorption du colorant BM par le sous-produit de kaolin est décrit de façon statistique par le modèle de Langmuir, le facteur de corrélation est proche de l’unité. La valeur calculer de la capacité maximale d’adsorption est proche de la valeur expérimentale (12mg/g). Les valeurs de R_L calculées sont comprises entre 0 et 1 ce qui signifie que l’adsorption est favorable.

2.3.3.1 Modèle de Freundlich

En traçant la courbe (ln q_e) en fonction de (ln C_e), les constants de Freundlich peuvent être déterminées.

Tableau 8 : Les Paramètres d'adsorption du colorant BM sur sous-produit selon le modèle de Freundlich

Paramètres	Valeurs
R^2	0,993
K_F (L/g)	3,793
N	2,725
1/n	0,367

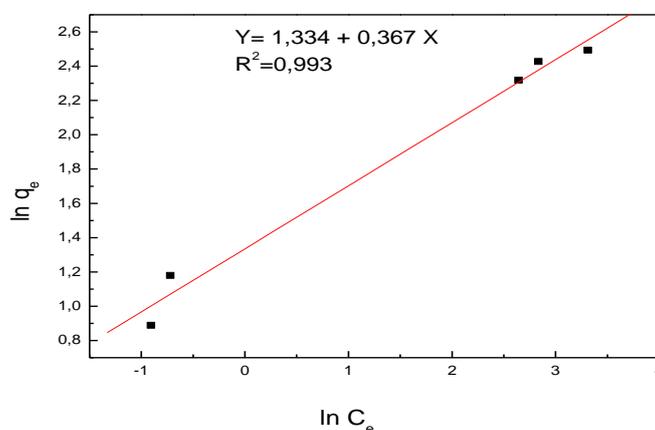


Figure 18 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (pH=libre(6,3) ; m= 0,3g ; V=50mL ; T=20±2°C).

La figure 18 montre que le modèle Freundlich est plus adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption du BM sur le sous-produit de kaolin, le facteur de corrélation dans ce cas plus proche de l'unité ($R^2 = 0,993$). La valeur de n (tableau II.3) comprise entre 1 et 10 confirme que l'adsorption est favorable.

2.3.3.2 Modèle de Temkin

La figure suivante (figure 19) montre la linéarisation des données expérimentales selon le modèle de Temkin

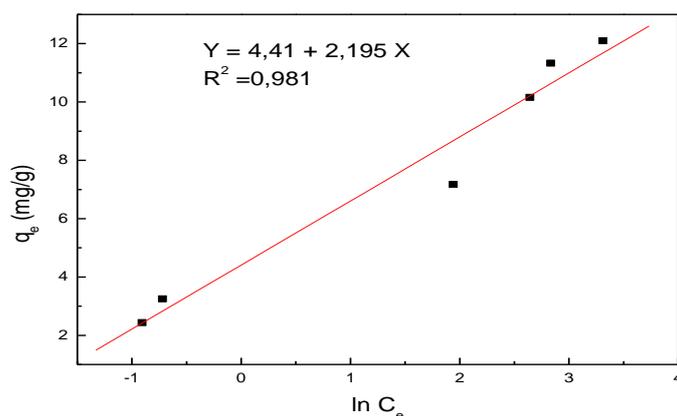


Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (pH=libre ; m=0,3g ; V=50ml ; T=20±2°C).

Tableau 9: les Paramètres d'adsorption du colorant BM sur sous-produit selon le modèle de Temkin

Paramètres	Valeurs
R ²	0,981
K _t	7,456
B ₁ (RT/b)	2,195

Les valeurs du coefficient de corrélation obtenues selon les trois modèles montrent que l'adsorption obéit plus au modèle de Freundlich qu'à celui de Langmuir et celui de Temkin.

2.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantité adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été appliqués dans cette étude. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun. Le coefficient de corrélation (R²) dans droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles .

2.4.1 Modèle cinétique de premier ordre

La cinétique d'adsorption de premier ordre est réalisée par le tracé de la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps. Nous représentons sur la figure 20 le modèle cinétique de premier ordre.

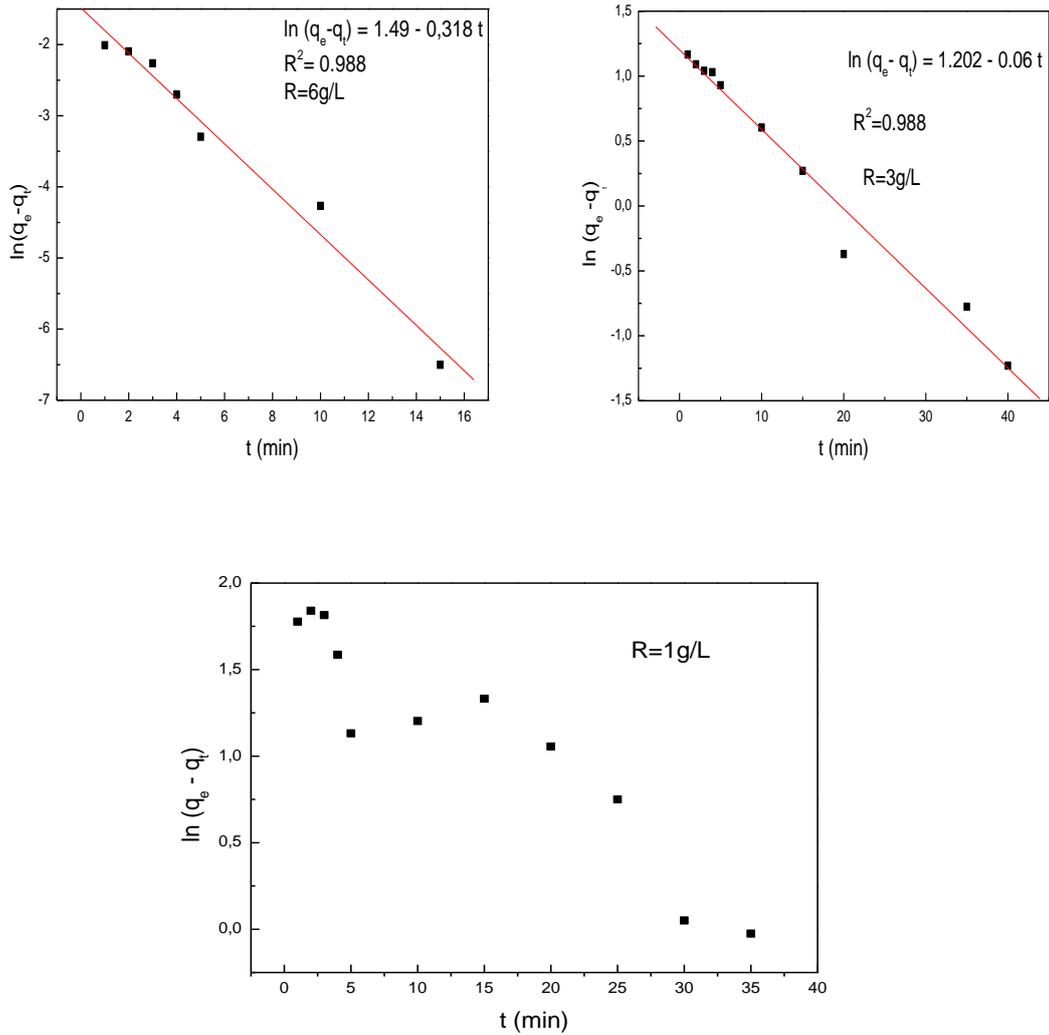


Figure 20 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différents rapports solide/liquide (pH libre, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=25\text{mg/L}$; $\omega=500\text{trs/min}$)

Tableau 10 : Paramètres de la cinétique de premier ordre

R (g/L)	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)
6	0,988	0,318	4,143	4,437
3	0,988	0,06	5,23	3,326
1	N'est pas lineaire			

2.4.2 Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique du pseudo-second ordre est définie par la linéarité de courbes t/q_t en fonction du temps. les résultats obtenus sont représentés sur les figure 21.

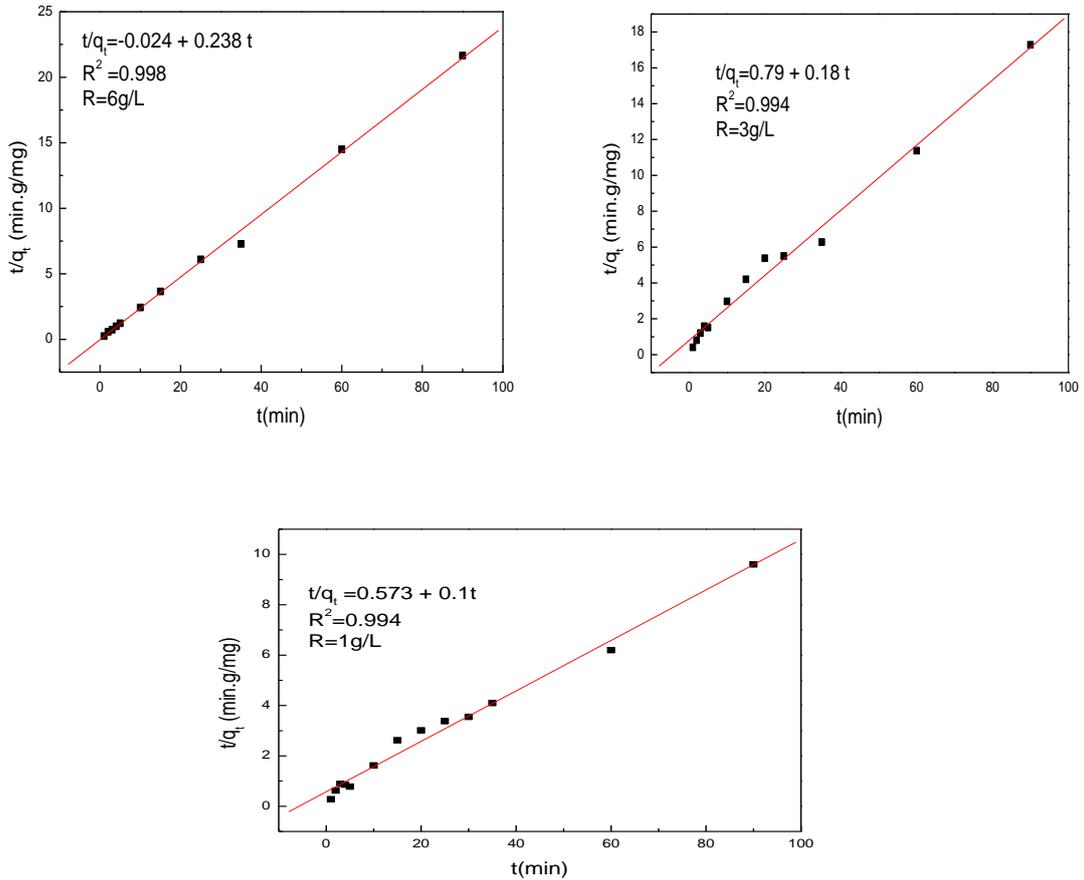


Figure 21 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de second ordre pour les différents rapports solide/liquide (pH libre, $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=25\text{mg/L}$; $\omega=500\text{trs/min}$).

Tableau 11 : Paramètres de la cinétique de second ordre

R (g/L)	R ²	K ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)
6	0.998	2.362	4,143	4.2
3	0.994	0.042	5 ,23	5.5
1	0.994	0.017	9.51	10

Nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption de notre colorant BM sur le sous-produit de kaolin puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même les valeurs de q_e exp sont proches de q_e cal.

2.4.3 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes q_t en fonction de t^{1/2}. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante

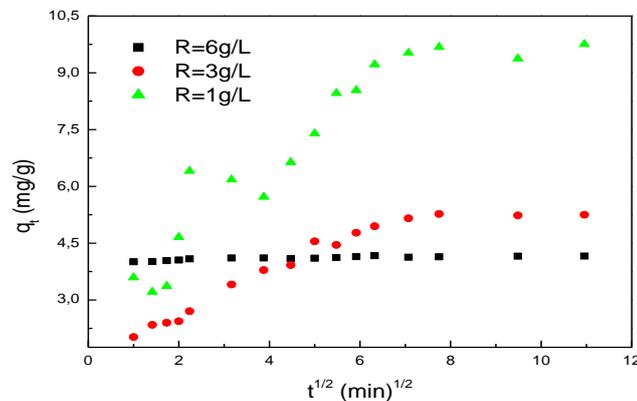


Figure 22 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour différents rapports solide/liquide (pH libre ; C=25mg/L ; T=20±2°C)

L'application de l'équation établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux ne conduit pas à la représentation de portions de droite en raison de la non linéarité des points expérimentaux dans les intervalles de temps considérés comme le montre la figure 22.

Résultats et discussions

De ce fait la cinétique n'est pas régit par la diffusion interne. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe de l'adsorbant.

Nous concluons que la cinétique d'adsorption du colorant est régie par le modèle de second ordre.

Conclusion générale

L'étude du processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les sous-produits de kaolin a fait l'objet de ce travail. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH, la concentration initiale du colorant et la température a été examinée.

L'étude de l'adsorption a commencé par la détermination de temps d'équilibre, on peut dire qu'elle est rapide et se réalise dans les 15 à 20 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption de colorant est constante à sa valeur maximale. On peut déduire que le temps d'équilibre adéquat est de 40 minutes.

Ensuite on a étudié l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption, les résultats sont comme suite :

Le pourcentage d'élimination passe de 35 % à 83 % lors d'une augmentation de la masse d'adsorbant de 1 à 6 g. L⁻¹, en raison d'augmentation de la surface spécifique.

Les résultats des expériences montrent qu'il n'y a pas d'influence du pH de la solution sur l'adsorption du colorant.

L'adsorption augmente en même temps que l'augmentation de la concentration initiale en colorant BM, et la vitesse d'agitation.

En outre la température a eu un effet favorable sur le pourcentage d'élimination de colorant ce qui suggère que l'adsorption du BM sur les sous-produits de kaolin était un processus endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), la réaction est de nature chimique, Le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), à 293k le processus n'est pas spontané ($\Delta G^\circ > 0$).

Le modèle de pseudo-second ordre est bien adapté pour le processus d'adsorption du colorant BM, justifié par le coefficient de corrélation qui est proche de 1. L'isotherme d'adsorption du BM sur les sous-produits du kaolin est de types (S) selon la classification de Giles ; Les molécules du BM s'adsorbent en couche mono-moléculaire, ce qui est en corrélation avec le modèle de Freundlich.

L'adsorption solide-liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par les polluants solubles. Cette caractéristique est renforcée par les nombreux résultats rapportés dans la littérature, particulièrement durant les trois dernières décennies. Ces résultats ont mis en évidence le potentiel de plusieurs types de matériaux naturels, qu'on peut utiliser comme adsorbants.

Les sous-produits de kaolin se sont avérés être des supports naturels ayant une affinité d'adsorption importante vis-à-vis le colorant bleu de méthylène. L'abondance de ces substrats peut offrir des matériaux d'adsorption à faible coût qui peuvent éventuellement contribuer au traitement des effluents de textiles.

Références bibliographiques

- [1]: Batziasf. A and al, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol*, 2007. 98(6) : 1208-17
- [2]: Ghosh. D and al, Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 2002. 20(6):295-300
- [3] : Juang r.S, and al ; (1997). The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solution. *Environ. Technol.*, 18, 525-531.
- [4]: Al-Duri. B, and al; (1992). Prediction of binary compound isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. *Biotechnol Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53, 345–352.
- [5]: Robinson. T, and al, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technology*, 2001 77(3) 247-255
- [6]: M. Iqbal, Ministry of science and technology (Applied chemistry) (2008)
- [7]: Howard. Needles, «Textile fibers, dyes, finishes, and processes», university of California, Davis, Davis California (Mars 1986)
- [8]: K. Hunger, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications », Ed Wiley vch (2003)
- [9]: Gupt. V. K and al, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [10] : Hedyatullah. M, Les colorants synthétiques.4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976
- [11]: Eastonj. R, «The dye maker's view, in colour in dyehouse effluent», P. Cooper, Editor, Society of Dyers and clourists: Bradford, England,(1995).
- [12] : Zidani. L. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïque par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avances (POA), mémoire de Magister université de Batna, 2009
- [13] : Khoualdi A. Adsorption de bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire de Master, Université Larbi ben m'hidi Oum el bouaghi 2017.

[14] : Saoudi. S, « Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifiée », mémoire de Master, université de bejaia 2013.

[15]: A.T. Peters and H.S. Freeman, Blackie Academic and Professional, London (1996)

[16]: J.R. Bolton and al, Aquatic and surface photochemistry, ed Lewis Publisher, (1994)

[17] : Zawlotzki. E, «Traitement des polluants organique en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétique» thèse de doctorat, université de Marne-vallée,(2004).

[18]: Ravikumar. K and al « Decolorization of aqueous dye solution by novel adsorbent : application of designs and surface plots for the optimization and regression analysis», *journal of hazardous materials B*. (2005). 122(1-2):75-83

[19]: Ramade. F «dictionnaire encyclopédique es pollutions», édition science international, paris.2000 ,110 .

[20]: Victor. G, "adsorption "IUPAC. Compendium of chemical terminology, 2nd Ed. (The Gold book)". Completed by A. DMC naught. And A. Wilkinson. Black xeell scientific publications. (1987).

[21]: M. A. Rolando, R. Malherbe, «Adsorption and diffusion in nanoporous matériels », édition CRC presse, Taylor et Francis Groupe, (2007)

[23] : Slasli. M. A, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, l'université de Neuchâtel, (2002).

[24] : Mehdi. Z, Etude phénoménologique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile, Mémoire de magistère, l'université d'Annaba, (2003).

[25] : Lepage. J. F, Catalyse de contact –conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Edition technique, 1978.

[26] : Barka. N «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturelle par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté» thèse doctorat, Agadir (2008)

- [27]: Nandi. B. K and al, *Adsorption caractéristiques of brilliant green dye on kaolin*, journal of Hazardous materials (2009) 161(1):387-95
- [28]: Luo. P and al, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes water recherche, journal of Water Res, 44 (2010) 1489-14
- [29] : Talidi. A, Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», thèse de doctorat, l'université Mohammed V Agadir,(2006).
- [30] : Bagna. M, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, *annal de chimie paris*, (2000).25: 615-626.
- [31]: Spurlock. F, Thermodynamics of organic chemical partition in soils nonlinear partition of substituted phénylureas from solution, *Environ. Sci. Technol.* 1994.28, 6, 996–1002
- [32]: Ghaedi. M and al, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green .desalination 2011. HYPERLINK "<https://www.sciencedirect.com/science/journal/00119164/281/supp/C>" \o "Go to table of contents for this volume/issue" 281 , (17), 226-233
- [34]: H. M. F. Freundlich, 1926 Colloid and capillary chemistry, Methuen, London , uk
- [35]: Aloui. H, Bernou. O, Adsorption de la fuchsine basique sur des adsorbants naturels, mémoire de master, Université A. M. Oulhadj – Bouira, 2020.
- [36] : Kankou. M,Vulnérabilités, des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie-étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004)
- [37]: C .H. Giles, D. Smith, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974), p. 766.
- [38]: Edeline. F, L'épuration physicochimique, théorie et technologie des eaux, Ed. Cebedoc sprl, Liège, (1998).
- [39]: Aziri. S et al, Élimination des ions Fe (II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus, *Journal of Materials, Processes and Environment*, 2016, 4(1), Pages 26-32

- [40]: Rao. M et al, Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using bagasse and fly ash, *Journal of Waste Manage*, 2002;22(7):821-30
- [41]: Treybal. R. E, «Mass transfer operation », 3^{ème} édition, Mcgraw-Hill BOOK company.(2003)
- [42]: Halsey. G. D and al. The role of surface heterogeneity. *Advan. Catalysis*, 1952.
- [43] : Molle. P, Filtres plantés de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore, Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, (2003).
- [44] : Bounaidja. N, Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût, mémoire de master, Université Badji Mokhtar, Annaba, 2018.
- [45]: Al-Degs. Y. S, and al, Sorption of Zn (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 2006; 40 (14): 2645-58.
- [46]: Kavitha. D and al, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 2007. 98(1) : 14-21
- [47]: Kifuani.K.M, Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin, *J. Biol. Chem. Sci*, 2018 12(1): 558-575,
- [48]: Srivastava. V. C and al, «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics», *colloids and surface A: physicochem: Eng. Aspects*, (2006). 272, (1-2), Pages 89-104
- [49]: Lin. S. H and al, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials B*, 2002.
- [50]: Onal. Y and al, Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, *Journal of Hazardous Mterials*, 2007. 146(1-2):194-203
- [51] : Liang. M. S, Technique de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre Français, P J2730-3.

[52]: Barrer. R. M. Zeolites and Clay Minerals adsorbent and molecular Sieves, Academic Press, London (1978)

[53]: Misra.C, Industrial Alumina Chemicals. Washington, DC, American Chemical Society (ACS) 1986.

[54]: Moreno-Castilla. C. Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials. Chemistry Carbon. 2004.

[55]: Haitham A.E and al, Sesame Husk as Adsorbent for Copper(II) Ions Removal from Aqueous Solution, Journal of Geoscience and Environment Protection, 2017.

[56]: L. Ammann and al, Détermination de la capacité d'échange cationique des argiles à complexes de cuivre revisitée, *Minéraux d'argile*, 2005, 40(4):441-453

[57]: Cases, J.M and al, Thermodynamic model of ionic and non-ionic surfactant adsorption-adsorption on heterogeneous surfaces, Langmuir, 1992.

[58]: Brahmi. D, Utilisation des sous-produits siliceux de kaolin en vue d'élaboration d'un matériau électrochrome, thèse de doctorat, Université de Bejaia 2015.

[59]: Annick. F. Chimie de l'uranium (VI) à l'interface solution/minéraux (quartz et hydroxyde d'aluminium) : Expériences et caractérisations spectroscopiques, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2004.

[60]: Chabbout. O, Etude de l'adsorption d'une amine sur le quartz, mémoire de Master, Université Larbi ben M'hidi (Oum Bawaghi) 2013.

[61]: [www. Wikipédia/bleu-de-méthylène.html](http://www.Wikipédia/bleu-de-méthylène.html).

[62]: Marcel le comte (cercle mycologique de Namur et cercle des M.L.B,) cercle des mycologues Luxembourg belge asple (M.L.B), président : Paul PIR05 rue des peupliers, 10, B- 6840 NEUICHATEAU pour vos commandes.

[63]: Mittal. A and al, Studies of the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials, *J. Hazard. Mater.*(2007).

[64]: Nandi. B. K, and al, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater* (2009) 387–395.

[65] : Lafrance. P, Rétention de Substances Humiques sur Charbon Activé en Poudre, Etude de la Modification de Quelques Caractéristiques Physico-Chimiques du Milieu lors de l'Adsorption', *Revue Française des Sciences de l'Eau*, 1986.

[66]: Hamdaoui. O et al, Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol et des chlorophénols sur charbon actif granulaire: Partie I. Modèles et équations à deux paramètres permettant la détermination des paramètres thermodynamiques, *Journal des Matériaux Dangereux*, 2007.

[67] : Chaib. J, Les eaux pluviales : gestion intégrée. France : Sang de la terre. (1997).

[68] : Jozja N. Etude de matériaux argileux Albanais, Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2003).

[69]: Ghaedi. M A and al, novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* (2011).

[70]: Elmoubarkia. R and al, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industry* 9(2015), 16-29

[71]: EL Alouani. M and al, Removal of Cationic Dye-Methylene Blue-from Aqueous Solution by Adsorption on Fly Ash-based geopolymer, *J. Mater. Environ. Sci*, 2018,9,(1), 32-46

[72]: Bellir. K, Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine (2002).

[73] : Saoudien. S, Hamouma. O, Adsorption d'un colorant basique Bleu de Métylène sur une argile acidifié», mémoire de master, université de bejaia, 2013.

[74]: Garg. V. K and al, Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 2003, 89, 121–124 ».

[75]: Kadirvelu. K, Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies, Chemosphere 2005. 60(8), pages 1009-1017

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer le pouvoir adsorbant de matériaux sous-produit du kaolin, pour éliminer un colorant cationique (Bleu de Méthylène) en milieu aqueux. Les expériences se sont déroulées en mode batch. L'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant sur nos supports solides, à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'effet du pH de la solution, l'agitation, La quantité de l'adsorbant, la concentration initiale du BM et l'effet de la température, a été étudiée.

Le comportement d'adsorption de ce colorant à l'équilibre a été examiné par les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich, et de Temkin. Les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle de Freundlich. Les études cinétiques d'adsorption de ce colorant indiquent bien que le processus est le modèle du pseudo second ordre. Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués pour le système colorant-adsorbant et ont révélés que le processus d'adsorption est de nature endothermique. Le sous-produit du kaolin utilisé s'avère efficace dans l'élimination des colorants cationiques et pourraient être de matériaux alternatifs intéressants.

Mots clés : adsorption, sous-produits de kaolin, Bleu de Méthylène, Isotherme

Abstract

The objective of this study is to determine the adsorptive power of two materials kaolin by-product, to remove a cationic dye methylene blue in aqueous medium. The experiments were carried out in batch mode. The influence of certain parameters on the adsorption of the dye on our solid supports, namely the adsorbent-adsorbate contact time, the pH effect of the solution, the initial BM concentration, and the effect of temperature.

The adsorption behavior of this dye at equilibrium was examined by the Langmuir and Freundlich isothermal models. The equilibrium data were much more consistent with the Freundlich model. The kinetic adsorption studies of this dye indicate that the process is the pseudo second order model. Thermodynamical parameters were also evaluated for the dye-adsorbent system and revealed that the adsorption process is exothermic in nature. The by-product of the kaolin used prove effective in the removal of cationic dyes and could be useful alternative materials.

Key words: Adsorption, methylene blue, kaolin, clay, activated carbon, Isothermal, Kinetic