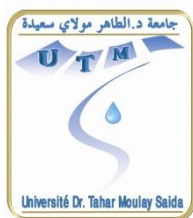


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA-  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie



Mémoire de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme Licence en chimie  
Option: Chimie Minérale  
Thème:

**ETUDE DE L'ELIMINATION DU ROUGE NEUTRE EN MILIEU  
AQUEUX PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE**

Présenté par :

- M<sup>elle</sup> RASMAL Hadjer Nahla

- M<sup>elle</sup> KERMANE Zahia

Devant le jury composé de:

M <sup>r</sup> B. MADJAHED	Président	Maître des conférences B	Univ. SAIDA
M <sup>me</sup> O. KOURAT	Examinatrice	Maître Assistante A	Univ. SAIDA
M <sup>r</sup> M. ADJDIR	Examineur	Maître des conférences B	Univ. SAIDA
M <sup>r</sup> B. GUEZZEN	Rapporteur	Maître des conférences B	Univ. SAIDA

2014/2015

## *R e m e r c i e m e n t s*

*Au terme de ce travail, nous exprimons nos vifs  
remerciements :*

*A notre encadreur, Monsieur B.Guezzen, Maître de  
conférences à l'Université de Saïda, pour sa compréhension  
et ses conseils durant toute la période de préparation de ce  
modeste travail.*

*Aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur de bien  
vouloir porter intérêt à ce travail en acceptant de participer  
à notre jury.*

*A tous ceux qui nous ont aidés et soutenus de près ou de  
loin pour la réalisation de ce travail.*

# Dédicace

*A l'aide de tout puissant, ce modeste travail vient d'être terminer  
que je dédié a :*

*La perle de ma vie ma chère mère qui ma toujours supporté et  
soutenu depuis mon enfance et qui ma toujours encouragé pendant  
mes étude que dieu la protège et la garde pour moi et puisse je  
l'honorer toute ma vie*

*à la mémoire de mon père : j'aurais aimé que vous soyer présent. que  
dieu ait votre ame dans sa sainte miséricorde*

*Mes sœurs : Salima, Souad, Fatima, Meriem*

*Et mon frère ameur avec son femme*

*Et Mon neveu cher à mon cœur « rayen »*

*Mes chère amies particulièrement : Fatima ; Khadidja ; Nahla ;  
Hanane ; Hadja*

*Et toute la promotion de 3 eme année chimie minéral*

*2014et 2015*

*Kermane zahia*

# *Dédicace*

*A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :*

*A mes très chers parents qui m'ont encouragé durant toutes mes années d'étude et je leur souhaite une vie pleine de joie et de bonheur.*

*Ce mémoire représente l'aboutissement du soutien et des encouragements qu'ils m'ont prodigué tout au long de ma scolarité.*

*A tous ceux qui me sont chers :*

*A mes sœurs particulièrement fadwa et khadidja*

*A tous mes frères*

*A tous mes Amis très particulièrement : Noura, Amoula, Hannane, Zahia et Haja.*

**NAHLA**

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>01</b>
<b>Partie A : bibliographique</b>	
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES</b>	
<b>Introduction</b> .....	<b>02</b>
<b>I.1 LES ARGILES</b> .....	<b>02</b>
<b>I.1.1 Définition</b> .....	<b>02</b>
<b>I.1.2 Structure des argiles</b> .....	<b>02</b>
a) <b>La maille (motif cristallin)</b> .....	<b>02</b>
➤ <b>Type tétraédrique</b> .....	<b>02</b>
➤ <b>Type octaédrique</b> .....	<b>03</b>
b) <b>Feuillet</b> .....	<b>03</b>
c) <b>Espace interfoliaires</b> .....	<b>04</b>
<b>I.1.3 Classification des argiles</b> .....	<b>04</b>
a) <b>Famille à 7 A<sup>0</sup></b> .....	<b>04</b>
b) <b>Famille à 10 A<sup>0</sup></b> .....	<b>04</b>
c) <b>Famille à 14</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2 BENTONITE</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2.1 Origine de la bentonite</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2.2 Définition de la bentonite</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2.3 Propriétés des bentonites</b> .....	<b>06</b>
<b>I.2.3.1 Gonflement</b> .....	<b>06</b>
<b>I.2.3.2 La capacité d'échange cationique CEC</b> .....	<b>06</b>
<b>I.2.3.3 Dispersion</b> .....	<b>06</b>
<b>I.2.3.4 Floculation</b> .....	<b>06</b>
<b>I.2.3.5 Plasticité</b> .....	<b>07</b>
<b>I.2.4 Les types de bentonite</b> .....	<b>07</b>
➤ <b>Bentonite calcique</b> .....	<b>07</b>
➤ <b>Bentonite sodique</b> .....	<b>07</b>
➤ <b>Bentonite de potassium</b> .....	<b>07</b>
<b>I.2.5 Domaine d'utilisation</b> .....	<b>08</b>

## CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES COLORANTS

II.1 Définition.....	09
II.2 Classification des colorants .....	10
II.2.1 Classification Chimique des Colorants .....	10
II.2.1.1 Les colorants azoïques .....	10
II.2.1.2 Les Colorants anthraquinoniques.....	10
II.2.1.3 Les colorants triphénylméthanés.....	11
II.2.1.4 Les colorants indigoïdes.....	12
II.2.1.5 Les colorants xanthènes.....	12
II.2.1.6 Les phtalocyanines.....	12
II.2.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés.....	13
II.2.2 Classification tinctoriale.....	13
II.2.2.1 Colorants réactifs.....	13
II.2.2.2 Colorants directs.....	14
II.2.2.3 Colorants dispersés .....	14
II.2.2.4 Les colorants acides ou anioniques.....	14
II.2.2.5 Les colorants basiques ou cationiques.....	15
II.2.2.6 Les colorants de cuve .....	15
II.2.2.7 Les colorants à mordants .....	16
II.3 Toxicité des colorants.....	16
II.4 Elimination des colorants textiles par les Argiles.....	18
II.5 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (le rouge neutre).....	19
II.5.1 Définition et structure.....	19
II.5.2 Utilisations.....	19
a) Histologie.....	19
b) En microbiologie.....	20
c) Comme colorant vital.....	20
d) En virologie.....	20
II.5.3 Propriétés physicochimiques.....	20

## CHAPITRE III : GENERALITES SUR L'ADSORPTION

Introduction.....	22
III.1 Définition d'adsorption.....	22
III.2 Types d'adsorption .....	22

III.2.1 Adsorption physique « La physisorption ».....	22
III.2.2 Adsorption chimique « la chimisorption ».....	23
III.3 Facteurs Influençant le phénomène d'adsorption.....	23
III.3.1 L'adsorbant.....	23
III.3.2 Dimension des pores.....	23
III.3.3 Nature de l'adsorbant.....	24
III.3.4 Influence de l'adsorbat.....	24
III.3.5 Influence de la Température.....	24
III.4 Cinétique d'adsorption.....	24
III.5 Classification des isothermes d'adsorption.....	25
➤ Les courbes de type S.....	25
➤ Les isothermes de type L.....	25
➤ Les isothermes de type H.....	25
➤ Les isothermes de type C.....	25
III.6 Modélisation des isothermes.....	25
III.6.1 Modèle de Freundlich.....	26
III.6.2 Modèle de Langmuir.....	26
<b>PARTIE B : ETUDE EXPERIMENTALE</b>	
I.Reactifs et appareils utilises.....	27
I.1.Appareils et instruments utilisés.....	27
I.2.Réactif utilisés.....	27
II.Realisation des adsorptions de colorant a l'interface liquide-solide.....	27
II.1 Réalisation de l'adsorption.....	27
III. Procedure de dosage.....	28
III.1 Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	28
III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	28
IV. Optimisation des parametres d'adsorption.....	28
a) Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant.....	28
b) Effet du temps d'agitation et la dose d'argile.....	28
c) Effet du temps d'agitation et de la température.....	29

d) Effet de la dose d'argile .....	29
e) Effet de la concentration initiale du colorant .....	29
V. EVALUATION .....	29
<b>PARTIE C : RESULTATS ET INTERPRETATION</b>	
I. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA BENTONITE.....	30
II. ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU ROUGE NEUTRE EN MILIEU AQUEUX PAR LA BENTONITE.....	31
II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	31
• Principe de la colorimétrie.....	31
• Détermination de $\lambda_{\max}$ du rouge neutre .....	31
• Courbe d'étalonnage .....	32
II.2 Etude cinétique .....	34
II.2.1 Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant .....	34
II.2.2 Effet du temps d'agitation et la dose d'argile .....	37
II.2.3 Effet du temps d'agitation et de la température .....	37
Détermination des paramètres thermodynamiques .....	38
II.2.4 Effet de la dose d'argile .....	40
II.2.5 Isotherme d'adsorption .....	41
Modélisation de l'isotherme d'adsorption .....	42



## Liste des Tableaux

Liste des tableaux		
N°	Titre	Page
1	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces.	05
2	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	09
3	propriétés physicochimique du colorant rouge neutre	20
4	Réactifs utilisés	27
5	Quelques paramètres de la bentonite	30
6	Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite	30
7	Balayage de la longueur d'onde (détermination de $\lambda_{\max}$ )	32
8	Etalonnage du colorant	33
9	Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge neutre par la bentonite à différentes concentration initiales du colorant	34
10	Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge neutre par la bentonite à différentes doses d'argile	36
11	Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge neutre par la bentonite à différentes Températures	37
12	Paramètres thermodynamiques	39
13	Résultats de l'effet de la dose d'argile	40
14	Résultats de la fixation du rouge neutre à différentes concentrations initiales sur la bentonite.	41
15	Constantes de Freundlich et de Langmuir.	43

## Liste des figures

LISTE DES FIGURE		
N°	Titre	Page
1	Structure de tétraèdre siliceux	03
2	Structure d'octaèdre alumineux	03
3	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1	04
4	Exemple de colorant Azoïque	10
5	Exemple de colorant anthraquinonique	11
6	Exemple de colorant triphénylméthane	11
7	Exemple de colorant indigoïdes	12
8	Exemple de colorant xanthènes	12
9	Exemple de colorant phtalocyanines	13
10	Exemple de colorant nitré	13
11	les groupes réactifs du colorant réactif	14
12	Colorant Rouge acide	15
13	Vert basique	15
14	Colorant de cuve	16
15	Comportement du colorant à mordant en présence du textile	16
16	a) 1,4 phenylenediamine b) 1-amino 2-naphtol	17
17	Structure du rouge neutre	19
18	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	25
19	Détermination de $\lambda_{\max}$ du colorant	33
20	Courbe d'étalonnage du rouge neutre	34

## Liste des figures

---

21	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par l'argile à différents concentrations initiales	35
22	Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption du colorant par l'argile à différents concentrations initiales	36
23	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par l'argile à différentes dose d'argile.	37
24	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par l'argile à différentes températures	38
25	Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$	40
26	Effet de la dose d'adsorbant sur l'évolution du rendement d'élimination et la concentration d'équilibre du colorant.	41
27	Isotherme d'adsorption.	43
28	Ajustement à la loi de Freundlich.	43
29	Ajustement à la loi de Langmuir.	44

# **INTRODUCTION GENERAL**

### INTRODUCTION GENERALE

Les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants.

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques. Dans cette optique, plusieurs procédés ont été utilisés : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation et l'adsorption sur charbon actif. Les recherches se sont orientées vers des procédés de traitement utilisant les matériaux naturels comme les matières agricoles et les argiles en raison de leurs disponibilités et de leurs faibles coûts.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux contenant un colorant cationique (le rouge neutre) par adsorption sur une argile naturelle commercialisée de type bentonite.

Ce mémoire est constitué de trois parties:

- La première est une partie bibliographique qui traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur les argiles, quelques généralités sur les colorants et le phénomène d'adsorption.
- La deuxième partie rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.
- La troisième partie présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions. A l'issue de ce travail, une conclusion générale.

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. En raison de leurs propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles occupent un vaste champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse, dans l'industrie des papier, des peintures, dans la fonderie et la catalyse, adsorption de matières organiques et pigments[1].

## I. 1 LES ARGILES

### I.1.1 Définition

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité, elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 70% en masse), définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couche tétraédrique.

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent ou nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite. Dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

### I.1.2 Structure des argiles

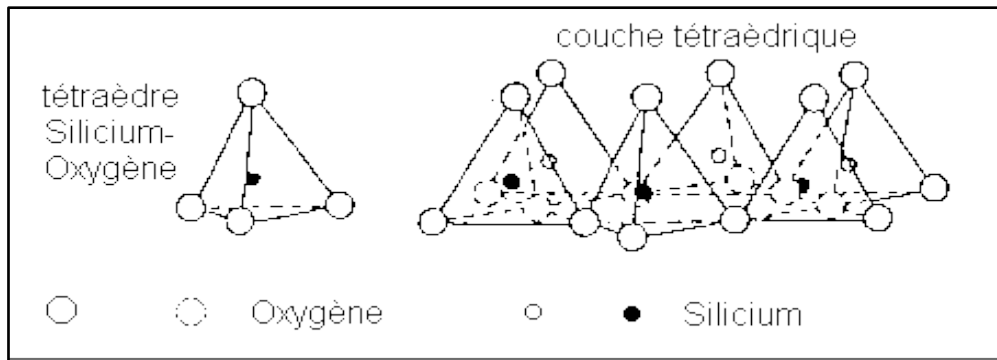
Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillet séparé par des intervalles qu'on appelle espace inter foliaire. L'association du feuillet et de l'espace inter foliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux.

#### a) La maille (motif cristallin)

C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : types tétraédrique et type octaédrique.

##### ➤ Type tétraédrique :

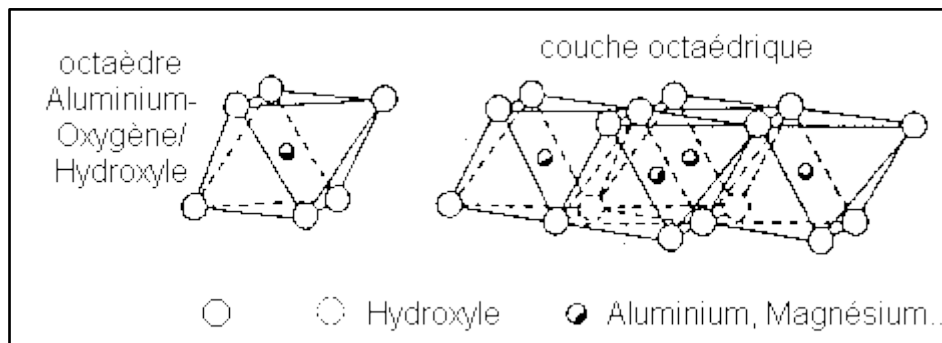
Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les 4 sommets sont occupés par 4 oxygènes. Les 4 charges positives du « Si » sont neutralisées par les 4 charges négatives de l'oxygène (Figure 1).



**Figure 1 :** Structure de tétraèdre siliceux

➤ **Type octaédrique :**

Un atome aluminium ou magnésium au centre d'un octaèdre dont les 6 sommets sont occupés par les ions  $O^{2-}$  ou  $OH$  [2]. La figure suivante représente la structure d'octaèdre alumineux.



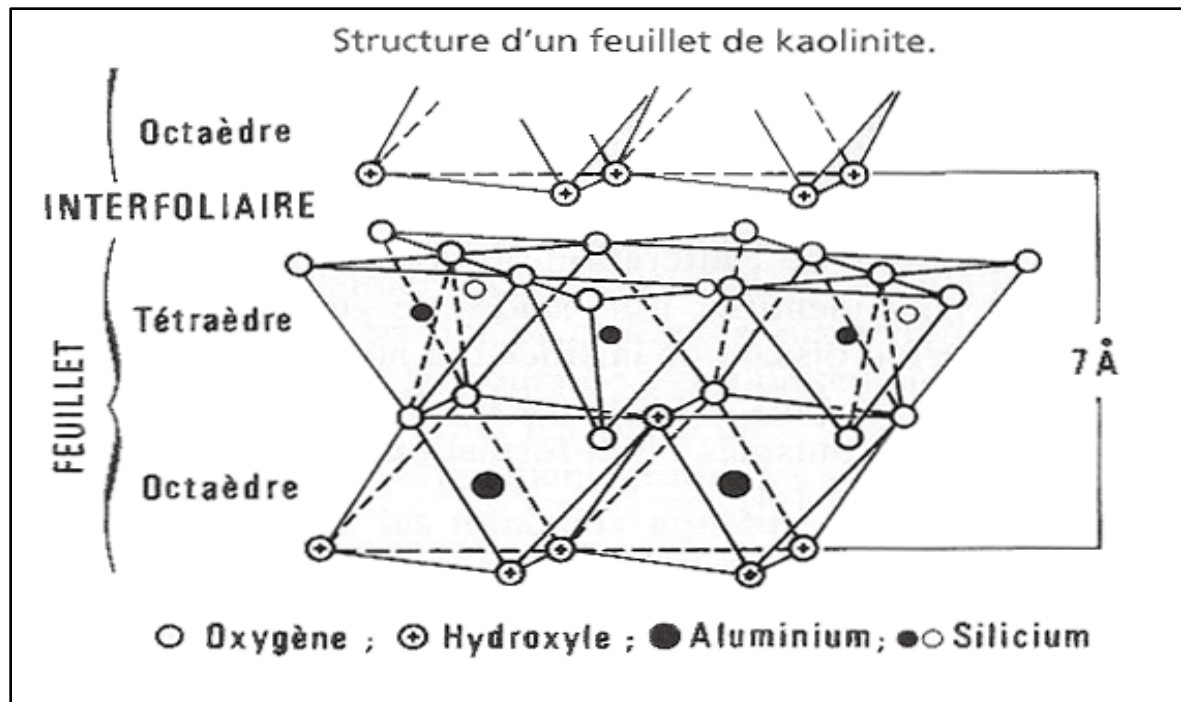
**Figure 2:** Structure d'octaèdre alumineux

**b) Feuillet**

Le feuillet est une superposition de couche tétraédrique et octaédrique. Cet assemblage est très stable et très énergétique.

Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (T/O) tel que Kaolinite et type 2/1 (T/O/T) comme la montmorillonite [3] (voir Figure 3).





*Figure 3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1*

### c) Espace interfoliaires

Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms. On trouve dans cet espace divers cation tel que :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , ...etc. Il est augmenté par un procédé physique (thermique) ou chimique (acide) qu'on appelle activation [4].

### I.1.3 Classification des argiles

#### a) Famille à 7 Å :

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

Exemple : kaolinite, antigorite

#### b) Famille à 10 Å :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Cette famille contient deux groupes : le groupe de smectite (la montmorillonite) et le groupe des micas (l'illite).

c) **Famille à 14 Å<sup>0</sup>** :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å (Exemple : chlorite).

Les principaux groupes de minéraux argileux sont classés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 1** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèces.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T (couches de tétraèdre) O (couche d'octaèdre)
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectite	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T-O-T ↓ T-O-T H <sub>2</sub> O, cations
Chlorite	Chlorite	Minéraux à 3 couches T-O-T-O T-O-T-O

## I.2 BENTONITE

### I.2.1 Origine de la bentonite

La bentonite a été découverte vers la fin du 19<sup>siècle</sup> près de Fort-Benton dans le Wyoming. La bentonite est une argile de type montmorillonite qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques riche en verre entraînant la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Comme toute argile d'origine volcanique qui est constituée de montmorillonite porte le nom de bentonite.

### I.2.2 Définition de la bentonite

La bentonite est le nom commerciale d'une argile dont la montmorillonite est le composant majoritaire (75%), elle est douée de propriétés de surface exceptionnelles (caractère gonflant, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composé électropositif, cohésion, plasticité, ...etc). L'extrême finesse des particules se traduisent par une surface spécifique extrême élevée (80 m<sup>2</sup>/g pour la montmorillonite). Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium.

### **I.2.3 Propriétés des bentonites**

#### **I.2.3.1 Gonflement**

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [5].

#### **I.2.3.2 La capacité d'échange cationique CEC**

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites est déterminé par unité de masse ou de surface du solide. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur [6]. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution qui peut être adsorbée (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites.

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative. En général, on introduit un montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cation, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

#### **I.2.3.3 Dispersion**

La propriété commune aux argiles est de se disperser dans l'eau pour former des suspensions plus ou moins solides. Inversement, lorsqu'on évapore progressivement des suspensions argileuses, celles-ci s'agglomèrent en formant des agrégats assez durs.

La dispersion est le résultat de l'interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le sodium [7].

#### **I.2.3.4 Flocculation**

La flocculation est le contraire de la dispersion, c'est le phénomène où l'ensemble des particules se rassemblent au fond du récipient, suite à l'addition d'un agent flocculant [8].

### I.2.3.5 Plasticité

Une argile est dite plastique si avec un peu d'eau, elle forme une pâte normale, adhérente aux doigts et conservant une aptitude au façonnage et au modelage. Ce processus est réversible en déshydratant l'argile.

### I.2.4 Les types de bentonite

Il existe trois types de bentonite :

➤ **Bentonite calcique :**

La bentonite de calcium, également connu en tant que type "non-gonflement" de la bentonite, possède la même quantité de minéraux que d'autres formes de l'argile de bentonite, mais n'absorbe pas autant que la bentonite de sodium. Il est souvent vendu comme une poudre fine et est couramment utilisé comme une argile absorbante pour nettoyages ou mélangé avec de l'eau et consommé dans le cadre d'un régime de désintoxication suggéré par les amateurs de médecine alternative.

➤ **Bentonite sodique :**

Aussi appelé "argile gonflante", de la bentonite de sodium est capable de contenir de nombreuses fois son poids en eau. Cette fonctionnalité rend utilisable comme un mastic pour, puits de pétrole inutilisées âgées et les zones de stockage de déchets toxiques, comme il se lie avec le sol environnant naturel pour créer une barrière où le pétrole et les toxines ne peuvent pas pénétrer. Il n'est pas adapté à un usage interne en raison de sa capacité de gonflement, et on utilise le plus souvent à usage industriel.

➤ **Bentonite de potassium :**

La bentonite de potassium, connu aussi comme "potasse bentonite", est une argile illite avec une teneur élevée en potassium. Les argiles illitiques sont également considérées comme non-gonflement et sont utilisés pour produire des matériaux de construction tels que les briques et le sable de moulage, ainsi que le confinement des déchets radioactifs.

### **I.2.5 Domaine d'utilisation**

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques [9].

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment.

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organoaargileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique.

## II.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante[10].

*Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante*

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette Propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est Particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique

accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [11].

## II.2 Classification des colorants

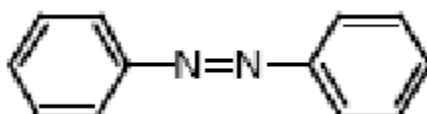
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

### II.2.1 Classification Chimique des Colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [12].

#### II.2.1.1 Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel Azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [13]. Ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. La figure 4 donne un exemple de colorant azoïque.



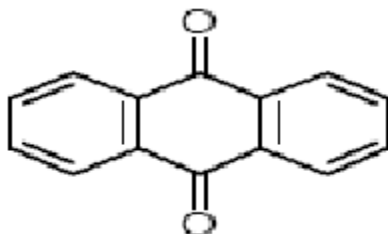
*Figure 4: Exemple de colorant Azoïque*

#### II.2.1.2 Les Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène [14].

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbres est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine.

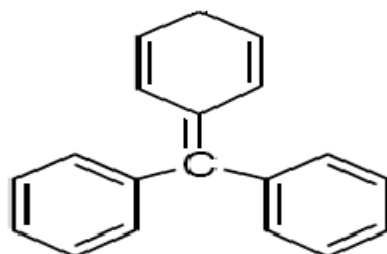
La figure 5 donne un exemple de colorant anthraquinonique.



*Figure 5: Exemple de colorant anthraquinonique*

### II.2.1.3 Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [14]. Un exemple de colorants triphénylméthanés est représenté dans la figure 6.



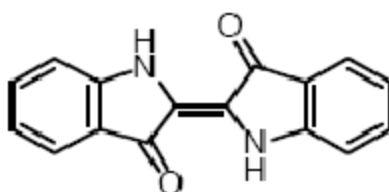
*Figure 6: Exemple de colorant triphénylméthane*



#### II.2.1.4 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [15].

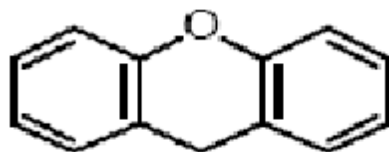
Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  [16]. La figure 7 donne un exemple de colorant indigoïdes.



*Figure 7: Exemple de colorant indigoïdes*

#### II.2.1.5 Les colorants xanthènes

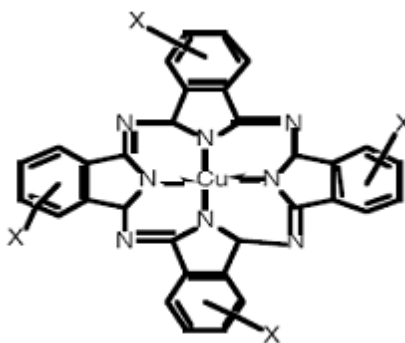
Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [17]. Un exemple de colorant xanthènes est donné dans la figure suivante :



*Figure 8: Exemple de colorant xanthènes*

#### II.2.1.6 Les phtalocyanines

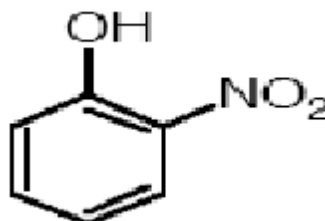
Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [14]. La figure 9 donne un exemple de colorant phtalocyanine.



*Figure 9: Exemple de colorant phtalocyanines*

### II.2.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [14]. La figure 10 donne un exemple de colorant nitré.



*Figure 10 : Exemple de colorant nitré*

### II.2.2 Classification tinctoriale

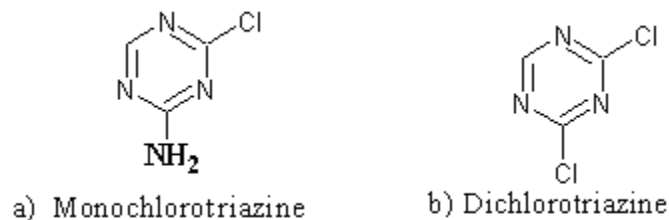
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

#### II.2.2.1 Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide

avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [18].

Ces colorants ont les structures suivantes :



*Figure 11: les groupes réactifs du colorant réactif*

### II.2.2.2 Colorants directs

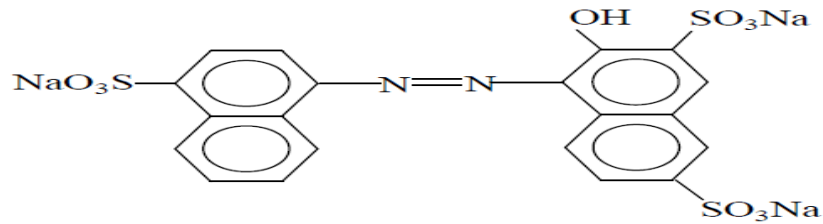
Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc.

### II.2.2.3 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 acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal.

### II.2.2.4 Les colorants acides ou anioniques

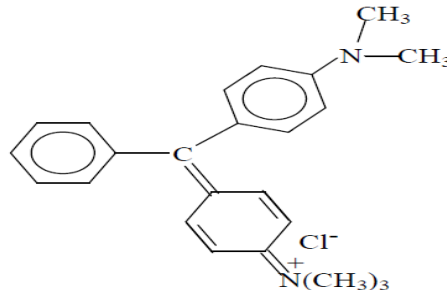
Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [19]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [16]. La figure 12 donne un exemple de colorant acide.



**Figure 12 :** Colorant Rouge acide

### II.2.2.5 Les colorants basiques ou cationiques

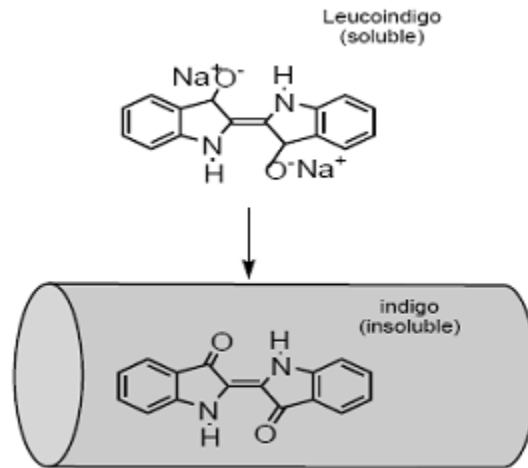
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [20]. La figure 13 donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.



**Figure 13 :** Vert basique

### II.2.2.6 Les colorants de cuve

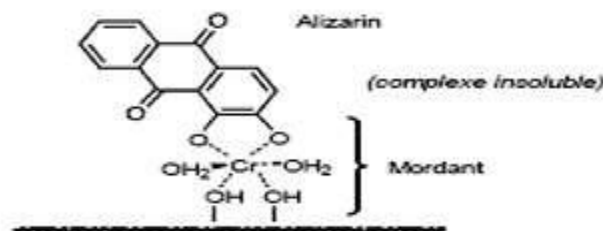
Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [14]. La figure 14 donne un exemple de colorant Azoïque insoluble.



*Figure 14 : Colorant de cuve*

### II.2.2.7 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. La figure suivante représente le comportement du colorant mordant en présence du textile[16].



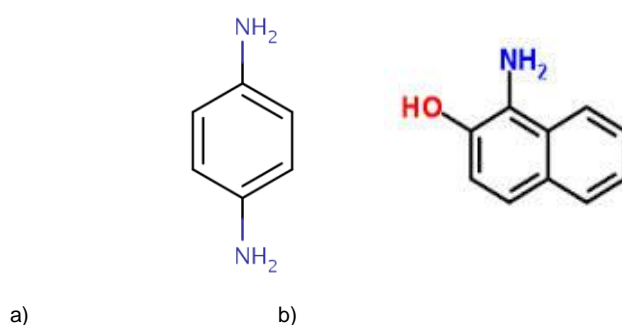
*Figure 15: Comportement du colorant à mordant en présence du textile*

### II.3 Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique etcancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [21,22]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [23].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg kg<sup>-1</sup>. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [24]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [25]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol (Figure 16).



**Figure 16:** a) 1, 4phenylenediamine b) 1-amino 2-naphtol

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [26].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet

génétoxicque et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [27]. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduelles chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

#### II.4 Elimination des colorants textiles par les Argiles

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la Nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuir, lessive, papier, caoutchouc, plastique et peintures, etc. [28]. Le versement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes [29- 30].

Özcan et col. (2006) ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique sur l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une sépiolite naturelle [31], et par une sépiolite modifiée par un sel d'ammonium [30]. Les mêmes chercheurs (2004) ont étudié dans un autre travail, l'adsorption des colorants acides par la sépiolite naturelle [32].

Armagan et col. (2003) ont étudié l'adsorption de colorants réactifs par des zéolites naturelles et modifiées [33]. De leurs parts, Armagan et col. (2004) ont établi les équilibres d'adsorption de colorants réactifs sur des zéolites [34].

Wang et col. (2004) ont étudié l'adsorption de colorants basiques sur la montmorillonite naturelle [35]. De son côté, Wibulswas (2004) a étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur une montmorillonite modifiée par un sel d'ammonium [36]. Autres chercheurs ont montré que l'adsorption du violet cristallisé et du vert de malachite sur la Kaolinite est plus importante avec l'augmentation de la température. Par contre l'adsorption du bleu de Méthylène sur l'illite est pratiquement indépendante de la température [37].

Ozcan et al. (2004, 2005, 2006) Ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodifiée [38], et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [39]. De leurs côtés, Baskaralingam et col. (2006) ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium.

Dans un autre travail, Zouighir a montré que la bentonite de Maghnia peut éliminer efficacement quelques couleurs comme (le noir de B.T.N.U, le violet Cibacete et le rose

sulfacide) des eaux résiduaires issues de l'usine de teinture de l'unité SOITEX de Boufarik [40]. D'autres chercheurs ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène diminue Avec l'augmentation de valence du cation d'échange de la montmorillonite [41].

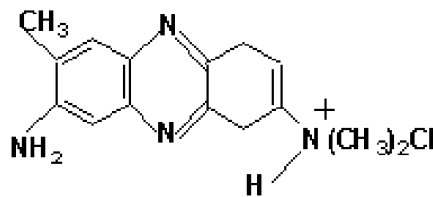
Dans une autre étude, Rahal et col. Ont mesuré la capacité d'adsorption de la bentonite de Maghnia pour certains colorants : le bleu de méthylène (49,8 mg/g), l'Ecarlate Solophnyl (4,8 mg/g), le jaune Kayarus (39,6 mg/g) et le bleu Astrazon (39,6 mg/g) [41].

## II.5 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (le rouge neutre) [42,43,44]

### II.5.1 Définition et structure

Le rouge neutre (ou rouge de toluylène ou rouge basic V, ou Basic Red 5) est un composé chimiquetoxique (aromatique hétérocyclique ), souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes.

C'est un indicateur coloré de pH. sa couleur évolue du rouge au jaune quand le pH passe de 6,8 (légéremant acide) à un pH plus basique (8,0). Leur structure est représentée dans la figure suivante :



*Figure 17 : Structure du rouge neutre*

### II.5.2 Utilisations

#### a) Histologie

Il est utilisé comme colorant généraliste en histologie, pour rendre certains détails visibles au microscope optique. Seul ou combiné à d'autres colorants, il colore

- les lysosomes en rouge
- les tissus embryonnaires (en combinaison avec le colorant vert janus B)
- le sang (pour la coloration supravitale d'échantillons de sang)



- les corps de Nissl dans les réseaux de neurones ou un neurone.
- la vacuole des cellules végétales

#### b) En microbiologie

Mélangé à l'agar-agar de MacConkey, il permet de différencier les bactéries impliquées dans la fermentation du lactose. Il est alors généralement introduit sous forme de sel (chlorure).

#### c) Comme colorant vital

Chez certains animaux il peut être difficile de distinguer un animal mort d'un animal moribond. Dans un organe malade, il peut être utile de pouvoir distinguer les cellules mortes des cellules vivantes. Dans ces deux cas, le « rouge neutre » peut être utilisé pour différencier les cellules vivantes qui intégreront le rouge neutre dans leurs lysosomes, des cellules mortes qui ne l'intègrent pas. Plus une cellule est proche de la mort cellulaire, plus sa capacité à intégrer le rouge neutre diminue. Les cellules végétales vivantes sont capables de fixer le colorant dans la vacuole. Le colorant est alors utilisé pour matérialiser la vacuole dans le cytoplasme et permet l'étude des états de plasmolyse et turgescence cellulaire.

#### d) En virologie

Il est également utilisé pour colorer les plaques de cultures cellulaires utilisées pour le titrage de virus.

### II.5.3 Propriétés physicochimiques

Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimique du colorant rouge neutre.

*Tableau 3 : propriétés physicochimique du colorant rouge neutre*

Apparence	Poudre verdâtre
Formule brute	$C_{15}H_{17}ClN_4$
Masse molaire [g/mol]	288,78
Forme	En poudre
Couleur	Vert foncé
Odeur	Inodore
valeur du pH (10 g/l) à 20 °C	~ 3

---

Point de fusion	290 °C
Température de décomposition:	> 290 °C
Masse volumique	350-500 kg/m <sup>3</sup>
Solubilité dans/miscibilité avec l'eau à 25 °C	ca. 50 g/l

## Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [45].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [46].

### III.1 Définition d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

### III.2 Types d'adsorption

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

#### III.2.1 Adsorption physique « La physisorption »

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [47].

### **III.2.2 Adsorption chimique « la chimisorption »**

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une redistribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation des liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [48].

### **III.3 Facteurs Influençant le phénomène d'adsorption**

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption.

#### **III.3.1 L'adsorbant**

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique [49].

#### **III.3.2 Dimension des pores**

Son 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 des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

### III.3.3 Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

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

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

Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés.

Parmi ces adsorbants polaires, on cite les silica-gel et les argiles diverses.

### III.3.4 Influence de l'adsorbant

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi : Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone. L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption [50].

### III.3.5 Influence de la Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

### III.4 Cinétique d'adsorption

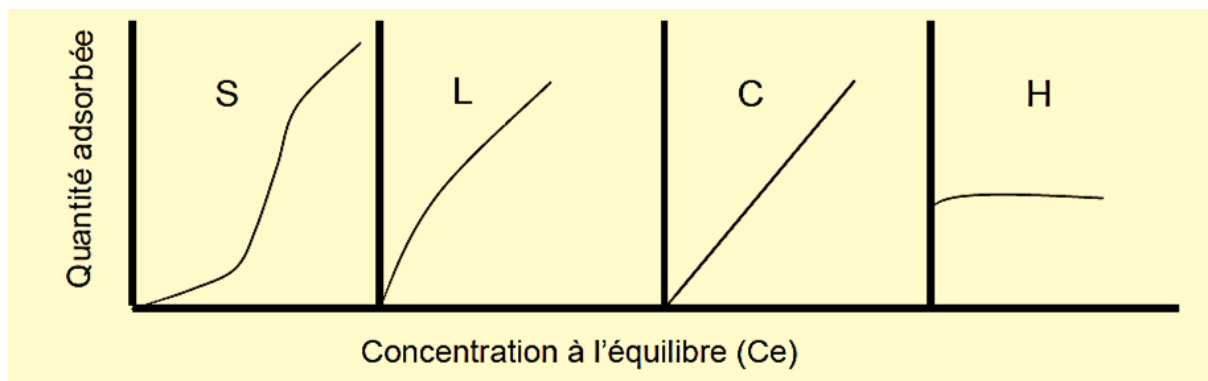
La cinétique d'adsorption dépend de l'interaction adsorbant-adsorbant et de la condition du système. Deux éléments essentiels d'évaluation pour une unité d'opération de processus sont : le mécanisme, et le taux de rétention dont il détermine le temps de séjour exigé pour accomplir la réaction d'adsorption.

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant, on détermine la capacité de fixation  $q_t$  en fonction du temps, qui peut être énumérée à partir de l'analyse cinétique. L'équilibre de fixation est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbant. La constante de vitesse est déduite à partir des modèles mathématiques [51].

### III.5 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes (Figure 18):

- ✓ **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement;
- ✓ **Les isothermes de type L** (dite Langmuir): sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat;
- ✓ **Les isothermes de type H** (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté;
- ✓ **Les isothermes de type C**: sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [52].



*Figure 18: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [53].*

### III.6 Modélisation des isothermes[54,55]

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire analytiquement les courbes d'isotherme d'adsorption, les plus utilisées sont celles des Freundlich et de Langmuir.

### III.6.1 Modèle de Freundlich

C'est un modèle simple et empirique, il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbées. Il s'écrit comme suit :

$$q_e = KC_e^n \quad (1)$$

Où :

$q_e$  : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

$C_e$  : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

$K$  (l/g) et  $n$  (sans dimension) étant deux constantes.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (1) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K$  et  $n$ .

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (2)$$

### III.6.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes:

La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Avec:  $q_m$ : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), et  $b$ : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (3) en  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

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





# **ETUDE EXPERIMENTALE**

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à l'extraction liquide-solide du rouge neutre par l'argile naturelle.

## I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

### I.1. Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini 1240 ».
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type « VelpScientifica, F20520162 ».
- pH mètre type « HANNA instruments pH 210 ».
- Centrifugeuse modèle « D-78532 ».
- Balance analytique électronique type « Denver.instrument »

### I.2. Réactif utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le tableau suivant :

*Tableau 4 : Réactifs utilisés*

Réactifs	Formule brute	Fournisseur
Rouge neutre	$C_{15}H_{17}ClN_4$	Biochem
Bentonite	-	ENOF

## II. REALISATION DES ADSORPTIONS DE COLORANT A L'INTERFACE LIQUIDE-SOLIDE

### II.1 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 250 tours/min) contenant 10 mL de la solution aqueuse de colorant rouge neutre et une masse bien déterminé de la phase solide (bentonite), cela pendant un temps déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse.

La concentration du colorant après adsorption (à l'équilibre) a été déterminée par dosage spectrophotomètre UV-Visible.

### III. PROCEDURE DE DOSAGE

#### III.1 Détermination de $\lambda_{\max}$

Avant de commencer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé ( $\lambda_{\max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

Une concentration de 10 mg/L (prépare par dilution à partir d'une solution mère de colorant 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant.

#### III.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [1 à 50 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g /L.

### IV. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ADSORPTION

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du colorant par la bentonite, notre étude a porté sur la variation des paramètres suivants :

#### a) Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant

Les expériences sont réalisées dans des Erlen de 50 mL à deux concentration 50mg/l et 100 mg/L, une masse de 0.02g de la bentonite est ajoutée à 10mL de la solution contenant le colorant (dose =  $m/v = 2g/L$ ). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 250 tour/min. les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

#### b) Effet du temps d'agitation et la dose d'argile

Les expériences sont réalisées dans des Erlen de 50 mL à deux différentes dose d'argile 0,1 et 2 g/L avec une concentration initiale fixe du colorant (50 mg/L). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 250 tour/min. les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

**c) Effet du temps d'agitation et de la température**

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyer de 50 mL à différentes températures 20, 35 et 51°C. Une masse de 0.02g de la bentonite est ajoutée à 10mL de la solution contenant le colorant (50mg/L, pH = 5.53). Les mélanges obtenus, sont agités avec une vitesse de 250 tour/min. les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

**d) Effet de la dose d'argile**

Les expériences sont suivies pendant 30 min d'agitation à (T = 20°C) pour une concentration initiale constante du colorant (50mg/L) et pour des doses variables de bentonite allant de 0.1 à 2.5g/L.

**e) Effet de la concentration initiale du colorant**

Les expériences sont suivies à (20°C) pour une dose constante de bentonite (0.1g/L) et des solutions de colorant à des concentrations variables (5, 10, 20, 50, 75 et 100 mg/L). Les échantillons sont suivis pendant 30 min d'agitation.

**V. EVALUATION**

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la concentration instantanée du colorant ( $C_t$  en mg/L) et par le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R\% = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (6)$$

Où

- ✓  $q_t$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant.
- ✓  $C_0$  et  $C_t$  : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/L).
- ✓  $V$  : le volume de la solution (L).
- ✓  $m$  : la masse de l'adsorbant (g).

# **RESULTATS ET INTERPRETATION**

## I. CARACTERISTIQUES GENERALES DE LA BENTONITE [56]

L'argile que nous avons utilisée est une bentonite riche en montmorillonite de couleur jaune provient des gisements de Hammam Boughrara (Maghnia). Elle nous a été fournie à l'état finement broyé. Le tableau suivant mentionne quelques paramètres de ce matériau.

*Tableau 5 : Quelques paramètres de la bentonite*

Paramètres	Perte au feu (%)	Humidité (%)	Densité	Indice de gonflement (%)	Colloïdaliété (%)	pH
<b>Valeurs</b>	8,42	6,15	3,68	1,71	24,00	10,61

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite, sont donnés par le tableau 6.

*Tableau 6 : Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite (Exprimée en % du poids des oxydes)*

Composant	%(massique)	Composant	%(massique)
Na <sub>2</sub> O	7,53	Cl	0,00
MgO	4,36	K <sub>2</sub> O	5,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,14	CaO	3,13
SiO <sub>2</sub>	58,45	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,47
SO <sub>3</sub>	0,22	TiO <sub>2</sub>	0,31

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. La valeur du rapport SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égale à 3,41. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [57]. Au vu de la prépondérance du pourcentage de sodium sur celui du calcium, ceci suggère que cette la bentonite est de type sodique.

## II. ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU ROUGE NEUTRE EN MILIEU AQUEUX PAR LA BENTONITE

### II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

- *Principe de la colorimétrie*

La colorimétrie consiste à faire passer un flux de lumière monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$  à travers une solution à analyser et mesurer l'intensité  $I$  transmise à la sortie de la solution. Cette intensité dépend essentiellement de la concentration de la solution étudiée ou de la solution absorbante et de l'épaisseur de la cuve.

Cette dépendance est exprimée par la loi de Lambert-Beer donnée par la relation suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \varepsilon.l.C \quad (7)$$

A : absorbance ou densité optique

$I_0$  : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergent de la solution

$\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire

l: longueur de parcours optique

- **Détermination de  $\lambda_{\max}$  du rouge neutre**

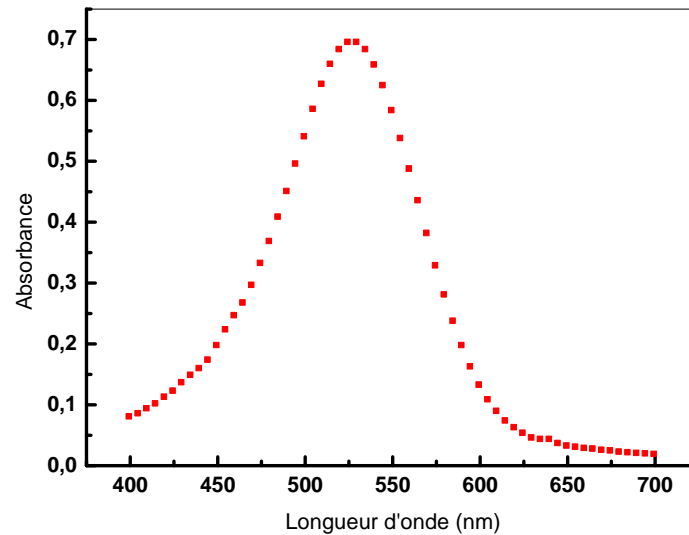
Une concentration de 10 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) du colorant.

**Tableau 7 : Balayage de la longueur d'onde (détermination de  $\lambda_{max}$ )**

$\lambda$ (nm)	Absorbance		$\lambda$ (nm)	Absorbance
400	0,149		550	0,305
405	0,163		555	0,286
410	0,178		560	0,264
415	0,195		565	0,241
420	0,212		570	0,186
425	0,230		575	0,163
430	0,247		580	0,143
435	0,262		585	0,123
440	0,272		590	0,105
445	0,283		595	0,090
450	0,302		600	0,076
455	0,315		605	0,064
460	0,325		610	0,055
465	0,326		615	0,048
470	0,331		620	0,042
475	0,334		625	0,038
480	0,336		630	0,033
485	0,335		635	0,034
490	0,335		640	0,036
495	0,336		645	0,029
500	0,339		650	0,026
505	0,340		655	0,024
510	0,343		660	0,023
515	0,351		665	0,023
520	0,352		670	0,022
525	0,355		675	0,021
530	0,355		680	0,020
535	0,348		685	0,019
540	0,339		690	0,018
545	0,323		695	0,018
			700	0,017



L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 527 nm, cette dernière est celui de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale.

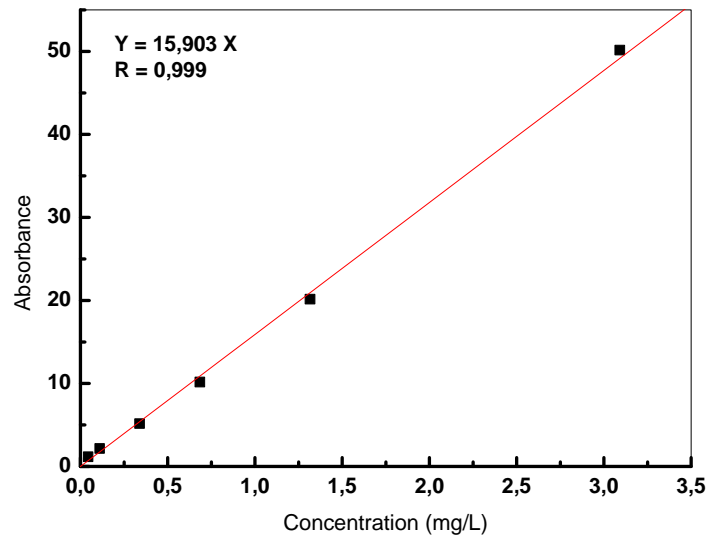


*Figure 19 : Détermination de  $\lambda_{\max}$  du colorant*

- **Courbe d'étalonnage**

*Tableau 8 : Etalonnage du colorant*

<b>Concentration (mg/L)</b>	0	1	2	5	10	20	50
<b>Absorbance</b>	0	0,051	0,117	0,346	0,692	1,323	3,099



*Figure 20 : Courbe d'étalonnage du rouge neutre*

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage du colorant étudié est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation :  $y = 15,903 X$ .

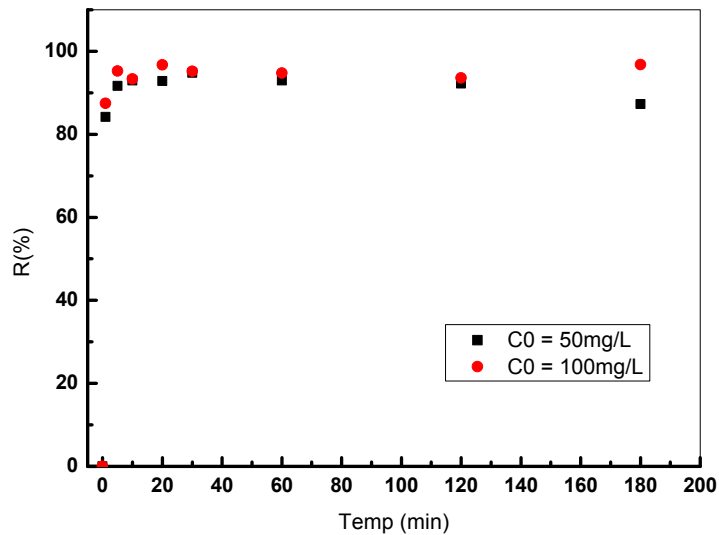
## II.2 Etude cinétique

### II.2.1 Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant

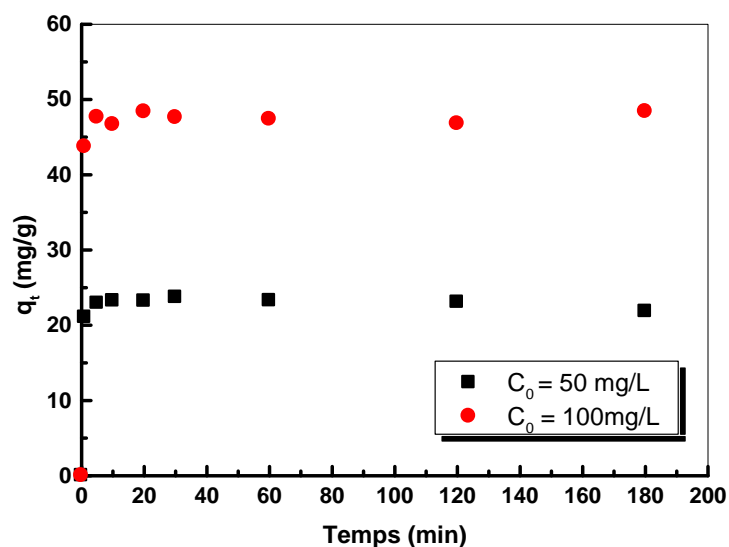
Les cinétiques des réactions sont suivies à (20°C) pour une dose constante de bentonite ( $m/v = 2g/L$ ) et deux solutions de colorant à des concentrations initiales variables (50 et 100mg/L). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9 et la Figure 21. Les courbes de la Figure 21 montrent que la cinétique est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour ce stabilise à 30 min ( $R = 94,79\%$  pour  $C_0 = 50$  mg/L). La variation de la concentration initiale n'influe pas sur le temps d'équilibre. La quantité adsorbée du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. En effet les maximums d'adsorption à l'équilibre sont (à  $t = 30min$ ) 23,69 et 47,58 mg/g pour des concentrations initiales du colorant présent égale 50 et 100 mg/L respectivement (voir Figure 22).

**Tableau 9** : Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge neutre par la bentonite à différentes concentration initiales du colorant

t (min)	1	5	10	20	30	60	120	180
<b><math>C_0 = 50 \text{ mg/L}</math></b>								
<b><math>C_t</math> (mg/L)</b>	7,91	4,19	3,53	3,59	2,60	3,52	3,90	6,35
<b><math>q_t</math> (mg/g)</b>	21,05	22,91	23,23	23,20	23,69	23,24	23,05	21,83
<b>R (%)</b>	84,19	91,63	92,93	92,81	94,79	92,96	92,20	87,30
<b><math>C_0 = 100 \text{ mg/L}</math></b>								
<b><math>C_t</math> (mg/L)</b>	12,56	4,74	6,67	3,30	4,85	5,26	6,45	3,24
<b><math>q_t</math> (mg/g)</b>	43,72	47,63	46,67	48,35	47,58	47,37	46,78	48,38
<b>R (%)</b>	87,44	95,26	93,33	96,70	95,15	94,74	93,55	96,76



**Figure 21** : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par l'argile à différentes concentrations initiales.  $m/v = 2 \text{ g/L}$ ,  $pHi = 5,53$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$



**Figure 22 :** Effet du temps d'agitation sur la capacité d'adsorption du colorant par l'argile à différentes concentrations initiales.  $m/v = 2$  g/L,  $pHi = 5,53$ ,  $T = 20^\circ C$

### II.2.2 Effet du temps d'agitation et la dose d'argile

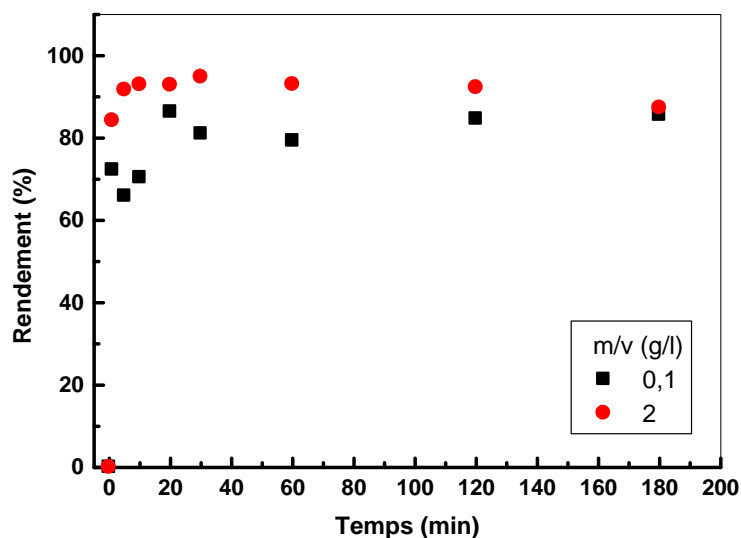
Les cinétiques des réactions sont suivies à ( $20^\circ C$ ) pour une concentration initiale constante du colorant et des doses variables d'argile. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figures 23. Les courbes de la Figure 23 montrent que la cinétique est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour ce stabilise à 30 min.

L'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'argile.

Les rendements d'adsorption du colorant à temps d'équilibre (30 min), par les deux doses d'argile (0,1 & 2 g/L) sont 81,01 et 94,79% respectivement.

**Tableau 10 :** Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge neutre par la bentonite à différentes doses d'argile

t (min)	1	5	10	20	30	60	120	180
<b><math>m/v = 0,1</math> g/L</b>								
<b>R (%)</b>	72,20	65,87	70,36	86,28	81,01	79,27	84,58	85,53
<b><math>m/v = 2</math> g/L</b>								
<b>R (%)</b>	84,19	91,63	92,93	92,81	94,79	92,96	92,20	87,30



**Figure 23 :** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par l'argile à différentes dose d'argile.  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pHi = 5,53$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

### II.2.3 Effet du temps d'agitation et de la température

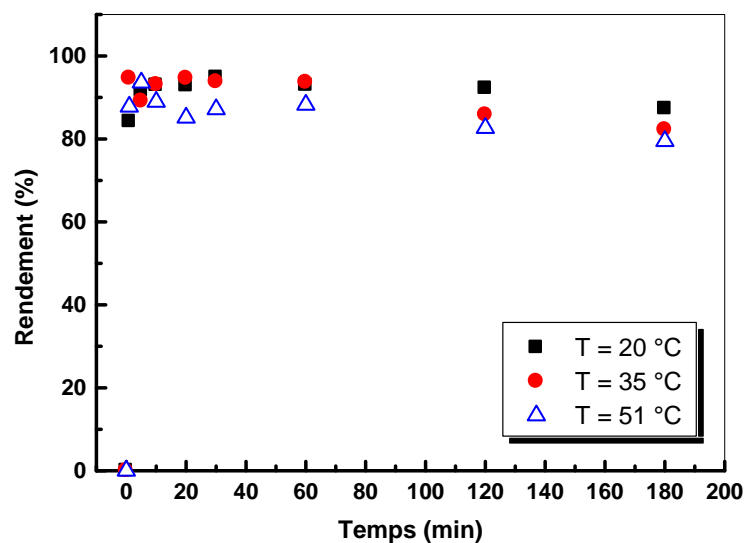
Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisés à différentes températures à des temps allant de 1 à 180 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 11 et la Figure 24.

**Tableau 11:** Résultats de la cinétique d'adsorption du rouge neutre par la bentonite à différentes températures

t (min)	1	5	10	20	30	60	120	180
<b>T = 20 °C</b>								
$C_t$ (mg/L)	7,91	4,18	3,53	3,59	2,60	3,52	3,90	6,35
$q_t$ (mg/g)	21,04	22,90	23,23	23,20	23,69	23,24	23,05	21,82
<b>R (%)</b>	84,19	91,63	92,93	92,81	94,79	92,96	92,20	87,30
<b>T = 35 °C</b>								
$C_t$ (mg/L)	2,68	5,45	3,47	2,70	3,13	3,17	7,10	8,92
$q_t$ (mg/g)	23,65	22,27	23,26	23,64	23,43	23,41	21,45	20,54
<b>R (%)</b>	94,63	89,10	93,05	94,59	93,73	93,65	85,80	82,16
<b>T = 51 °C</b>								
$C_t$ (mg/L)	6,11	3,22	5,53	7,44	6,43	5,90	8,68	10,27
$q_t$ (mg/g)	21,94	23,39	22,23	21,28	21,78	22,05	20,65	19,86
<b>R (%)</b>	87,77	93,56	88,93	85,12	87,13	88,20	82,63	79,45

De la Figure 24, Les cinétiques d'adsorption du colorant sur l'argile utilisée présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du colorant suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certains temps. Le temps d'équilibre est presque identique, qui est de 30 min. l'augmentation de la température diminue légèrement le rendement d'adsorption.



**Figure 24 :** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par l'argile à différentes températures.  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ,  $pHi = 5,53$ ,  $m/v = 2 \text{ g/L}$

#### Détermination des paramètres thermodynamiques :

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption  $\Delta H^\circ$ , l'entropie  $\Delta S^\circ$  et l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$ ), pour l'adsorption du rouge neutre par la bentonite sont déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10)$$

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (11)$$

Où :

$K_c$ : Constante d'équilibre,

T: Température absolue (K),

$C_0$ : Concentration initiale du colorant,

$C_e$ : Concentration à l'équilibre du colorant,

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K),

Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption  $\Delta H^\circ$  et l'entropie  $\Delta S^\circ$  sont déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température de milieu.

D'après la Figure 25, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  sont résumées dans le Tableau 12 suivant:

*Tableau 12 : Paramètres thermodynamiques*

$\Delta H^\circ$ (K J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)		
		293 K	308 K	324 K
-19,94	44,45	-13,04	-33,63	-34,34

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  confirme que la réaction d'élimination du rouge neutre par la bentonite suit un processus exothermique.  $\Delta S^\circ > 0$  indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), montre que le processus d'extraction est spontané.

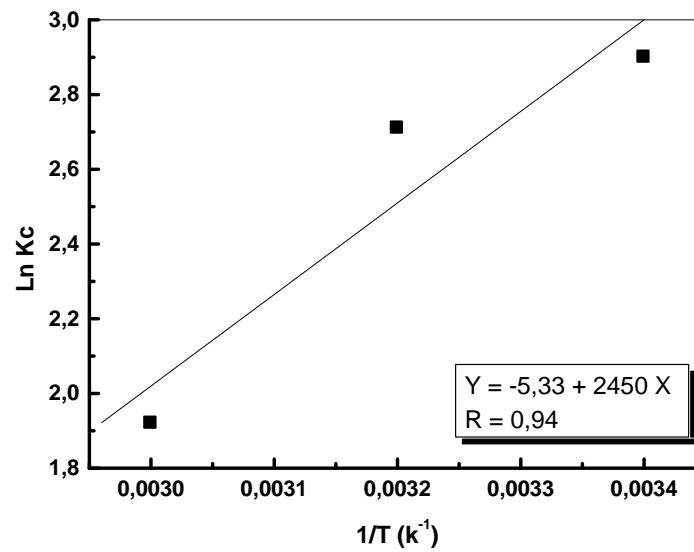


Figure 25 : Evolution de Ln Kc en fonction de 1/T

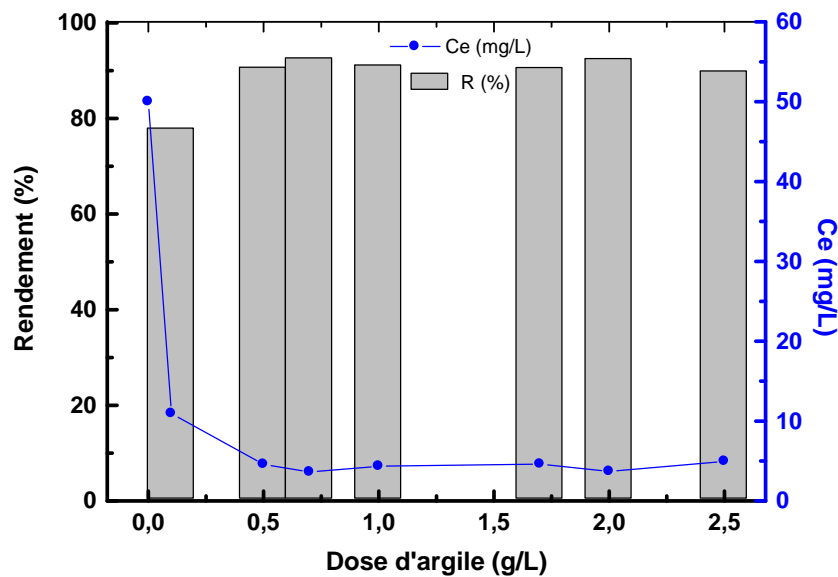
#### II.2.4 Effet de la dose d'argile

Les résultats expérimentaux sont portés dans le Tableau 13 et les graphes représentatifs sur la Figure 27.

Tableau 13 : Résultats de l'effet de la dose d'argile

<b>Dose (g/L)</b>	0,1	0,5	0,7	1	1,5	1,7	2	2,5
<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	10,93	4,57	3,61	4,34	8,58	4,62	3,68	4,96
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	390,70	90,86	66,27	45,66	27,61	26,69	23,16	18,01
<b>R (%)</b>	78,14	90,86	92,78	91,32	82,83	90,76	92,64	90,08





**Figure 26 :** Effet de la dose d'adsorbant sur l'évolution du rendement d'élimination et la concentration d'équilibre du colorant.  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $p\text{Hi} = 5,53$

Au vue de la Figure 27, les rendements d'adsorption augmentent de 78,14 à 92,78% dans l'intervalle des doses qui varie entre 0,1 et 0,7 g/L respectivement. Au-delà 0,7 g/L l'efficacité d'adsorption reste sensiblement constante.

De point de vue rentabilité du procédé, l'expérimenté ne doit pas utilisé des doses d'argile supérieur à 0,7 g/L pour éliminer le colorant.

## II.2.5 Isotherme d'adsorption

L'étude à été réalisé avec une dose constante de bentonite (1g/L) à la température ambiante (20 °C), en faisant varier la concentration initiale du colorant entre 5 et 50 mg/L ( $p\text{Hi} = 5,53$ ). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14. En garde les mêmes conditions expérimentales d'adsorption.

**Tableau 14 :** Résultats de la fixation du rouge neutre à différentes concentrations initiales sur la bentonite.

$C_0$ (mg/L)	5	10	20	50
$C_e$ (mg/L)	0,79	1,36	3,32	19,72
$Q_e$ (mg/g)	4,20	8,63	16,67	30,28
$\text{Ln } C_e$	-0,22	0,30	1,20	2,90
$\text{Ln } Q_e$	1,43	2,15	2,81	3,41
$1/Q_e$	0,23	0,11	0,05	0,03
$1/C_e$	1,21	0,73	0,30	0,05

Dans le domaine de concentrations étudiées, la figure 28 de l'isotherme d'adsorption nous montre que le rouge neutre s'adsorbe sur la bentonite par une adsorption de type **L** (dite Langmuir).

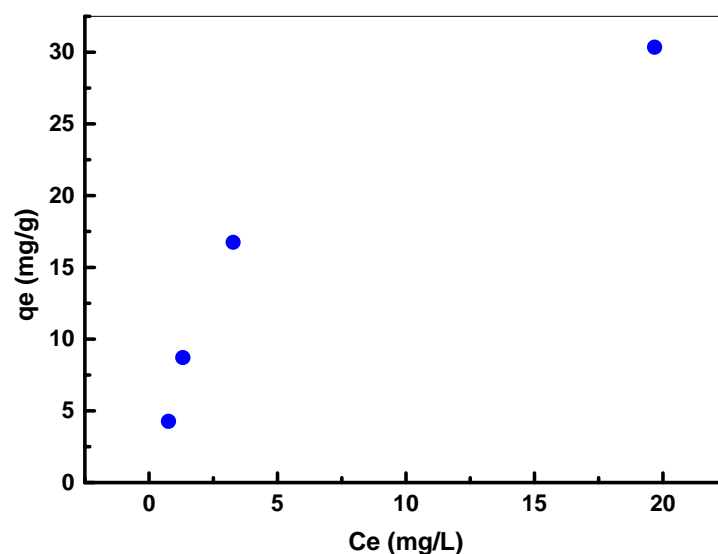
### ***Modélisation de l'isotherme d'adsorption***

Cette étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leurs simplicités de mise en œuvre.

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur la bentonite par les modèles de Langmuir et Freundlich, ont été réalisée avec les formes linéarisée (Eq 2 et 4).

Les graphes représentant les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont tracés sur les Figures 29 et 30.

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous obtenons pour chaque loi étudiée des droites avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les diverses constantes déduites des équations des droites obtenues sont regroupées dans le Tableau 15.



**Figure 27 :** Isotherme d'adsorption,  $m/v = 1 \text{ g/L}$ ,  $pHi = 5,53$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

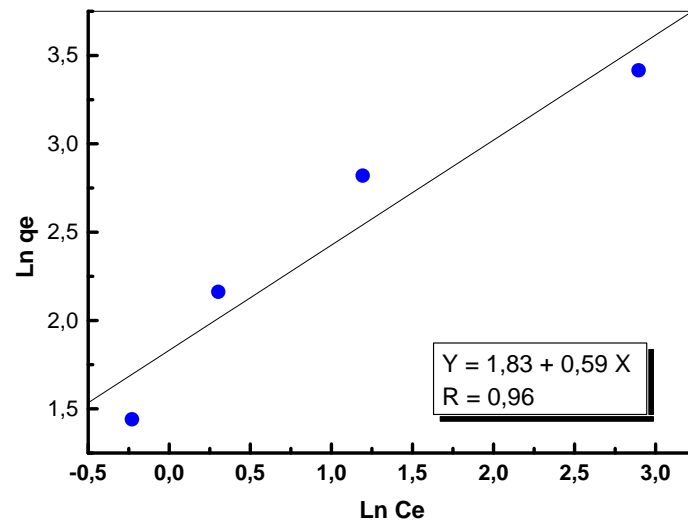


Figure 28 : Ajustement à la loi de Freundlich

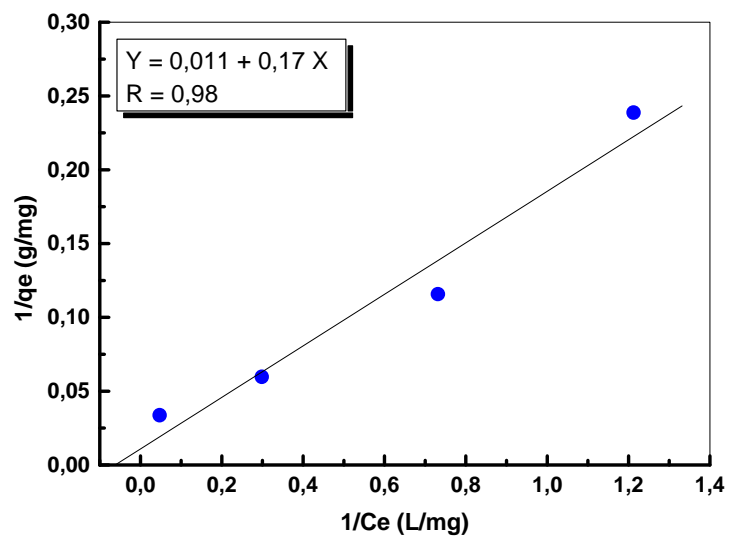


Figure 29 : Ajustement à la loi de Langmuir

Freundlich			Langmuir		
$n$	$K$ (L/g)	$R$	$q_m$ (mg/g)	$b$ (L/g)	$R$
0,59	6,23	0,96	90,90	0,064	0,98

Tableau 15 : Constantes de Freundlich et de Langmuir.

D'après le tableau ci-dessus nous déduisons que les deux modèles sont adéquats pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées. La capacité maximum d'adsorption pour former une monocouche est de 90,9 mg/g.

# **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux résiduelles industrielles, a eu pour objectif d'utiliser une argile de type bentonite pour le traitement des eaux chargées en rouge neutre qui est un colorant toxique.

Les résultats ont montré que :

- L'étude spectrophotométrie UV-visible du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans l'intervalle de concentration étudiée.
- L'étude de la cinétique d'élimination du rouge neutre à différentes concentrations initiales a montré que la réaction de sorption est très rapide. Le rendement d'élimination augmente avec le temps d'agitation pour se stabiliser à 30 min. La variation de la concentration initiale, la dose d'argile et la température n'influe pas sur le temps d'équilibre.
- Les paramètres thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption ont confirmé que la réaction d'élimination du rouge neutre par la bentonite suit un processus exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ). L'enthalpie libre montre que le processus d'extraction est spontané.
- L'effet de la dose d'argile a montré que les rendements d'adsorption augmentent de 78,14 à 92,78% dans l'intervalle des doses qui varie entre 0,1 et 0,7 g/L respectivement. Au-delà de 0,7 g/L l'efficacité d'adsorption reste sensiblement constante.
- L'étude de l'isotherme d'adsorption à la température ambiante (20°C) a prouvé que le rouge neutre s'adsorbe sur la bentonite par une adsorption de type L. L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que les deux modèles sont adéquats pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées. La capacité maximale d'adsorption pour former une monocouche est 90,9 mg/g.

## Résumé

*L'objectif de ce travail est d'étudier le pouvoir d'élimination du colorant rouge neutre par la bentonite sodique. L'analyse quantitative du colorant a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. Les meilleures conditions d'adsorption ont été déterminées en faisant varier différents paramètres physico-chimiques tels que le temps d'agitation, la concentration initiale d'adsorbat, la dose d'argile et la température. L'étude cinétique a montré que la réaction est très rapide. En effet la variation des paramètres étudiés telle que: la concentration initiale du colorant, la dose d'argile et la température, n'influe pas sur le temps d'équilibre qui correspond à 30 min d'agitation. Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption ont montré le caractère exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) et la spontanéité ( $\Delta G^\circ < 0$ ) de la réaction d'élimination du colorant. L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que les deux modèles sont adéquats pour modéliser l'isotherme d'adsorption.*

**Mots Clé :** Bentonite, Rouge neutre, Adsorption, Cinétique, Thermodynamique, Isotherme

## Références

---

- [1]: Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [2]: AIPEA(association internationale pour l'étude des Argiles),newsletter n°32,february 1996
- [3]: Boucher ,meunier Aer sardinier p, « Minéraux argileux : structure cristalline,identification par diffraction de rayon X ,BULLETIN Elf Exploration production,memoires23 , p.136.pau.2000.
- [4]: Caillère S., Henin S. et Rautureau M., « minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome1) », Ed. Masson, p. 184, Paris, 1982.
- [5]: Deng Y., White G.N. et Dixon J.B., « effect of structural stress on the intercalation rate of Kaolinite », Journal of colloid and interface science, Vol. 250, pp. 379-393, 2002.
- [7]: mailot G., « geologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, géochimie », Masson et Cie, p. 35 Paris, 1964.
- [8]: Velde B., « introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance », Chapman ET Hall, p. 256, London, 1992.35
- [6]: CeydaBilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minéral », Journal of colloid and Interface Science ; 281, 33-38, 2005.
- [9]: M. A. El DIB et al (1978). Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinkingwaters, Water Res, 12, 1131-1137.
- [10]: M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [11]: U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [12]: (INRS), Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004)
- [13]: (Robert et al 2000 ; Guillard, 2003) **ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J.V.**, (2000). Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58. **GUILLARD C. LACHHEB H .,HOUAS A.,KSIBI M.,ELALOUI M.,HERRMANN J.M.**, (2003).Photochem.Photobiol. A: Chem, Vol 158, p27-36.



## Références

---

- [14]: (Barka, 2008) **BARKA N.**, (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65
- [15]: (Amalric, 1996; Chen, 2004)
- [16]: (Errais, 2011) (2011).Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [17]: (Weber, 1980). **WEBER JR W J., VANVLIET BM.**,(1980). Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A.
- 69
- [18]:. N. Rosenberg, X. Rousselin. *Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail*, vol 34, pp111-114. 1988
- [19]: (Salleh et al, 2011) **SALLEH M A M., MAHMOUD D K., KARIM W A., IDRIS A.**, (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280, p1-13
- [20]: (Shore, 1990). (1990). Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre
- [21]: Greene J.C., Baughman G.L., Effects of 46 dyes on population growth of fresh water green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 (1996) 23-30
- [22]: Little L.W., Chillingworth M.A., in Reports on selected dyes and their effect, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, 1974, New York,.
- [23]: Clarke A.E., Anliker R., Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- [24]: Specht K., Platzek T., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 (1995) 352-359.
- [25]: Brown M.A., DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 (1993) 249-324
- [26]: Chung K.T., Cerniglia C.E., Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, Mutat. Res. 277 (1992) 201-220.
- [27]: Jung R., Steinle D., Anliker R., A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, Food Chem. Toxicol. 30 (1992) 635-660.<sup>2</sup>

## Références

---

- [28]: Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 1281–1289 (2003).
- [29]: Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., Adsorption of acid dye onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 128, 138–144 (2006).
- [30]: Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA sepiolite. *J. Hazard. Mater.* 129, 244–252 (2006).
- [31]: Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 277, 90–97 (2006).
- [32]: Ozcan A.S., Tetik S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Sci. Technol.* 39, 301–320 (2004).
- [33]: Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S., The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 725–732 (2003).
- [34]: Armagan B., Turan M., Celik M.S., Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination* 170, 33–39 (2004).
- [35]: Wang C.-C., Juang L.-C., Hsu T.-C., Lee C.-K., Lee J.-F., Huang F.-C., Adsorption of basic dyes onto montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 273, 80–86 (2004).
- [36]: Wibulswas R., Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QAC modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technol.* 39, 3–12 (2004).
- [37]: Zouighir H., Bouras O., Khalaf H., Impact des colorants anioniques du rejet de l'unité de textile Soitex– Boufarik sur l'eau et l'environnement. 2ème colloque national Climat Environnement, 24–25 Décembre, Oran, Algérie, (1995).
- [38]: Ozcan A.S., Erdem B., Ozcan A., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na– bentonite and DTMA–bentonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 44–54 (2004).
- [39]: Wang S., Li H., Xu L., Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci.* 295, 71–78 (2006).
- [40]: Ravikumar K., Deebika B., Balu K., Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis. *J. Hazard. Mater.* 122, 75–83 (2005).
- [41]: Rahal F., purification des eaux résiduaires contenant le bleu Methylene, l'Écarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon à l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. These de Magister de l'Université des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).

## Références

---

- [42]: Fiche de données de sécurité Oxoid [[archive](#)]
- [43]: David R. Line (2004), *Handbook of Chemistry and Physics 84th edition (2003/2004)*, CRC Press
- [44]: <sup>a et b</sup> Repetto G, del Peso A, Zurita JL (2008 ), *Neutral red uptake assay for the estimation of cellviability/cytotoxicity.* Nat Protoc. 2008 ;3(7):1125–1131.doi:10.1038/nprot.2008.75.
- [45]: Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias et coll. 2002.
- [46]: Dae Jung K., Namgoo K., Wang G.S., Seoung H.K., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal* 137,244–250 (2008).
- [47]: Noll, K. E., Gouranis, V., Hou, W., "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992)
- [48]: D.M. Young, D. Maridassoug, *Cinétique des réactions hétérogènes*, Ed Masson, (1982)
- [49]: D. M. RUTHVEN., *Principles of adsorption and adsorption process*, New York, J. Wiley, 1984.
- [50]: S. CHITTOUR, *Chimie Physique des Phénomènes de surface*, OPU, Alger 1976.
- [51]: Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 449–454 (2007).
- [52]: H. Maiza (200), *Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain*, Ingénieur d'état, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 3, 4.
- [53]: A. Boivin (2003), *Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36.
- [54]: H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, 1926.
- [55]: L. Langmuir, *Journal of American Chemical Society* 40 ,1361, 1918.
- [56]: Jerdi Ahmed, Safer Boubaker, *Etude de la fixation de vert de malachite sur une argile bentonitique sodique commercialisée*, mémoire d'ingénieur, université de Saida, (2010).

## Références

---

[57]:A Bendjama,Etude des bentonites algériennes.Thèse de magister,ENP,Alger(1982)