



Remerciements

*Nous tenons à remercier tout premièrement **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, aussi nos parents qu'il nous adonné le soutènement durant toutes ces longues années.*

*Ainsi, nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur **Mr Guezzen Brahim** pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continuel tout le long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils.*

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

Nos remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de chimie qui ont contribué à notre formation.

Nous exprimons notre gratitude au membre de « jury » pour nous avoir consacré son précieuse tempe.

En fin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tous nos amis et collègues pour le soutien moral et matériel...



LISTE DES Tableaux		
N°	Titre	Page
1	La classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces	06
2	Propriétés physico-chimiques de rhodamine B	20
3	Recapitulative des réactifs utilisés	32
4	Quelques paramètres de la bentonite purifiée	39
5	Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et traité	40
6	Balayage de la longueur d'onde (détermination de λ_{\max})	42
7	Etalonnage du colorant	43
8	Résultats de la cinétique d'adsorption à différentes températures	45
9	Résultats de la cinétique d'adsorption à différentes concentrations initiales.	47
10	Paramètres cinétiques de l'adsorption de la rhodamine par la bentonite sodique.	50
11	Résultats de la cinétique d'adsorption à différentes pH initial	51
12	Résultats de l'effet de la masse d'adsorbant	52
13	Parameters thermodynamiques	54

Abréviations et symboles utilisés

B_{Na} : bentonite sodique

CEC : capacité d'échange cationique

PAF : Perte au feu

q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K_v : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g}\cdot\text{min}/\text{mg}$)

K_c : constante d'équilibre

ΔH : variation de l'Enthalpie (cal/mole)

ΔS : variation de l'Entropie (cal/mole K)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

R_2 : coefficient de corrélation

nm : nanomètre

ν : nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde (nm)

T (%) : transmittance

R(%) : rendement

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [2] AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.
- [3] Bouchet A., Meunier A. et Sardinier P., "Minéraux argileux : structure cristalline, Identification par diffraction de rayons X", Bulletin Elf Exploration Production, Memoires 23, p.136, Pau, 2000.
- [4] Whittaker E. J. M. ET Muntus R., "Ionic radii for use in geochemistry", Geochim Cosmochim-Acta 34, pp. 945-956, 1970.
- [5] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., "Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (Tome 1)", Ed. Masson, p. 184, Paris, 1982.
- [6] Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications", Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp. 8- 21, Paris, 1990.
- [7] 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.
- [8] Drits V. A. et Tchoubar C., "X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to micro divided silicates and carbons", Springer-Verlag, pp. 371, Berlin, 1990.
- [9] Maillot G., "Géologie des argiles : Altérations, Sédimentologie, Géochimie", Masson et Cie, p. 35, Paris, 1964.
- [10] Velde B., "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman ET Hall, p. 256, London, 1992.35
- [11] Baron A., Bernard A., Deloye FX, L'ouvrier J., Millet J., Sierra R., Struillou R. et Voïnovitch I., "L'analyse minéralogique des sols argileux", Ed. Eyrolles, p. 50, Paris, 1971.
- [12] Carty W. M., "The colloidal nature of kaolinite", American Ceramic Society Bulletin, Vol. 77, pp. 72-76, 1999.
- [13] Esposito G., "The surface chemistry of soils", Oxford University Press, p. 277, Oxford, 1984.
- [14] Zhou Z. ET Gunter W. D., "The nature of the surface charge of kaolinite", Clays and clay minerals, Vol. 40, N° 3, pp. 365-368, 1992.

- [15] Tombàcz E., Libor Z., Illés E., Majzik A. et Klumpp E., "The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles", *Organic Geochemistry*, Vol. 35, pp. 257-267, 2004.
- [16] Esposito G., "Surface reactions in natural aqueous", *Colloidal Systems, Chimia*, Vol. 43, pp. 169-176, 1989.
- [17] Hiemstra T. ET Van Riemsdijk W. H., "A surface structural approach to ion adsorption: the Charge Distribution (CD) Model", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.179, pp. 488-508, 1996.
- [18] Bradbury M. H. ET Baeyens B., "Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modeling with action exchange and surface complexation", *Geochemical et Cosmochimica Acta*, Vol. 66, N° 13, pp. 2325-2334, 2002.
- [19] Sawhney B. L., "Selective sorption and fixation of cations by minerals: a review", *Clays and clay minerals*, Vol. 20, pp. 93-100, 1972.
- [20] Bradbury M. H. ET Baeyens B., "Modeling the sorption of Zn and Ni on Camontmorillonite", *Geochemical et Cosmochimica Acta*, Vol. 63, N° 3/4, pp. 325-336 1999.
- [21] Kraepiel A. M. L., Keller K. et Morel F. M. M., "A model for metal adsorption on montmorillonite", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 210, pp. 43-54, 1999. 36
- [22] Derjaguin B. W. ET Landau L., "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes", *Acta Physiochim. URSS*, Vol.14, pp. 633-662, 1941.
- [23] Marjorie C., *Chimie organique moderne*. Editions Inter, Paris, (1977).
- [24] Karl W., *Chimie organique*. Edition Eyrolles, (1981).
- [25]- Recueil des nomes français de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4^{ème} edition AFNOR (1985).
- [26]- Jean Leader. *Encyclopedia de l'hygiene alimentaire* Tome IV Edition Nauwewelears. Malone S.A. Edition (1986).
- [27] Lee V.K.C., Porter J.F., McKay G., Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnology*. 78, 1281–1289 (2003).
- [28] 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).

- [29] Ozcan A.S., Tetik S., Ozcan A., Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto sepiolite. *Sep. Sci. Technol.* 39, 301–320 (2004).
- [30] 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).
- [31] Polubesova T., Epstein M., Yariv S., Lapides I., Nir S., Adsorption of alizarin ate-micelle complexes on Namontmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 24, 177–183 (2004).
- [32] Czimerova A., Bujdak J., Gaplovsky A., The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 243, 89–96 (2004).
- [33] Zouighir H., Bouras O., Khalaf H., Impact des colorants anionique du rejet de l'unité de textile Soitex– Boufarik sur l'eau et l'environnement. 2^{ème} colloque national Climat Environnement, 24–25 Decembre, Oran, Algerie, (1995).
- [34] Al-Asheh S., Banat F., Abu-Aitah L., The removal of methylene blue dye from aqueous solutions using activated and non-activated bentonites. *Ads.Sci.Technol.* 21, 45–462 (2003).
- [35] Rahal F., purification des eaux résiduaire contenant le bleue Méthylène, l'Ecarlate Solphynil, le jaune Koyarus, le bleu Astrazon à l'aide de la bentonite Roussel de Maghnia. Thèse de Magister de l'Université des Sciences de la Technologie d'Alger, (1983).
- [36] Rhodamine B.
- [37] Fluorescence quant UN yields of some rhodamine dyes. R.F.K aubin and A.N Fletcher; *J.Luminescence*, 1982, vol.27, p.455. (DOI : 10.1016/0022-2313(82)900045-X).
- [38] Effect of solvent polarity on non radioactive processes in xanthenes dyes: Rhodamine B in normal alcohols, K.G Casey and E.L. Quite is; *J.phys.chem*, 1988, vol92, pp.6590-6594.
- [39] Radiation less intermolecular energy transfer.III. Determination of phosphorescence efficiencies, R.E.Kellog and R.G. Bennett; *J. chem.phys*, 1964, vol.41, pp.3042-3045.
- [40] Detection and prevention of leaks from dams, Antonio phata Bed mar and Luis Aragua's, T oylor Francis, 2002. (ISBN9058093557), (I5BN978905893554).
- [41] Rhodamine B MSDS.
- [42] Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.* 2002.
- [43] 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).
- [44] 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).

- [45] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).
- [46] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. SCI.* 47 (1974) 755-765.
- [47] M. Belmudes, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [48] Kim S.J., Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *J. of Radio analytical and Nuclear Chemistry*, 250 (1), 55–62.
- [49] Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E., Modeling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination* 222, 474–481(2008).
- [50] Teresa L-V, Juan M.P., Roberto G., Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy. *C. R.Chimie* 9,806–816 (2006).
- [51] Bouras O., Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges France (2003).
- [52] M. S. Stul et L. Vanleemput, particules size distribution, cation exchange capacity and charge density of defratted montmorillonite. *Clay miner*, 17, 209-215, (1982).
- [53] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. Safa Ozcan, *Journal of colloids and surfaces* 277(2006) 90-97

CHAPITRE I

LES ARGILES STRUCTURE, PROPRIETES COLLOIDALES ET ADSORPTION

Introduction

Les argiles sont très répandues dans la nature : les roches sédimentaires contiennent 50 % de minéraux argileux.

Leur importance économique est considérable puisqu'elles sont employées dans de nombreuses industries : céramique, porcelaine, briques et tuiles, ciments, réfractaires et produits émaillés, fonderie, chimie, affinage, boues de forage, colorants, adsorption de matières organiques, pigments [1].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter foliaires.

I.1 LES ARGILES

I.1.1 Définition

L'étymologie de mot « ARGILE » dérive selon les Grecs du mot ARGOS qui signifie matière blanche.

En terme minéralogique, ce sont des silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux dotés d'un diamètre inférieur à 2µm susceptibles de donner une pâte en présence d'eau.

Du point de vue structural, les entités de base qui composent ces minéraux sont des tétraèdres et des octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxydes. [2].

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 interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux, (voir Figure.1 et Figure.2).

I.1.2.1 La maille (motif cristallin)

C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : type octaédrique et type tétraédrique. (Voir Figure.3).

➤ **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.

➤ **Type octaédrique :**

Un atome aluminium ou magnésium s'insère au centre d'un octaèdre dont les 6 sommets sont occupés par les ions O^{2-} ou OH^- [3].

I.1.2.2 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 (Te/Oc) tel que kaolinite et type 2/1 (Te/Oc/Te) comme la montmorillonite [4].

I.1.2.3 Espaces interfoliaires

Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms. On trouve dans cet espace divers cations tel que : Ca^{2+} , Na^+ et K^+ , ... etc.

Il est augmenté par un procédé physique (thermique) ou chimique (acide) qu'on appelle activation [5].



Figure II-1 feuillet de kaolinite à deux couches

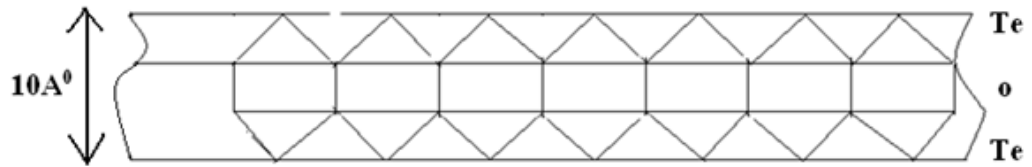
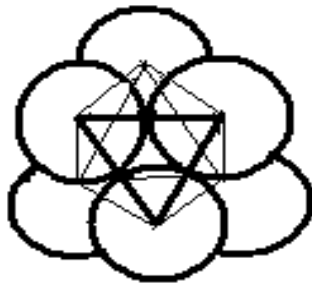
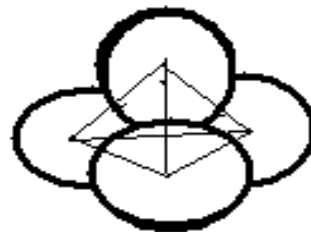


Figure.2 feuillet de montmorillonite à trois couches

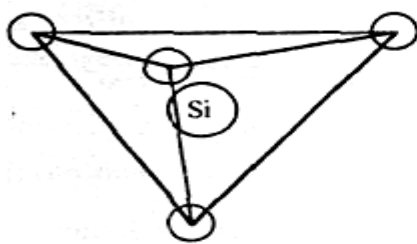


Disposition tétraédrique

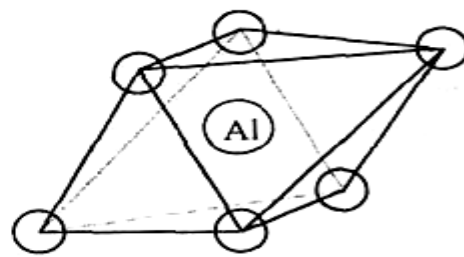


disposition octaédrique

Figure.3 maille (motif cristallin)



Tétraèdre



Octaèdre incliné

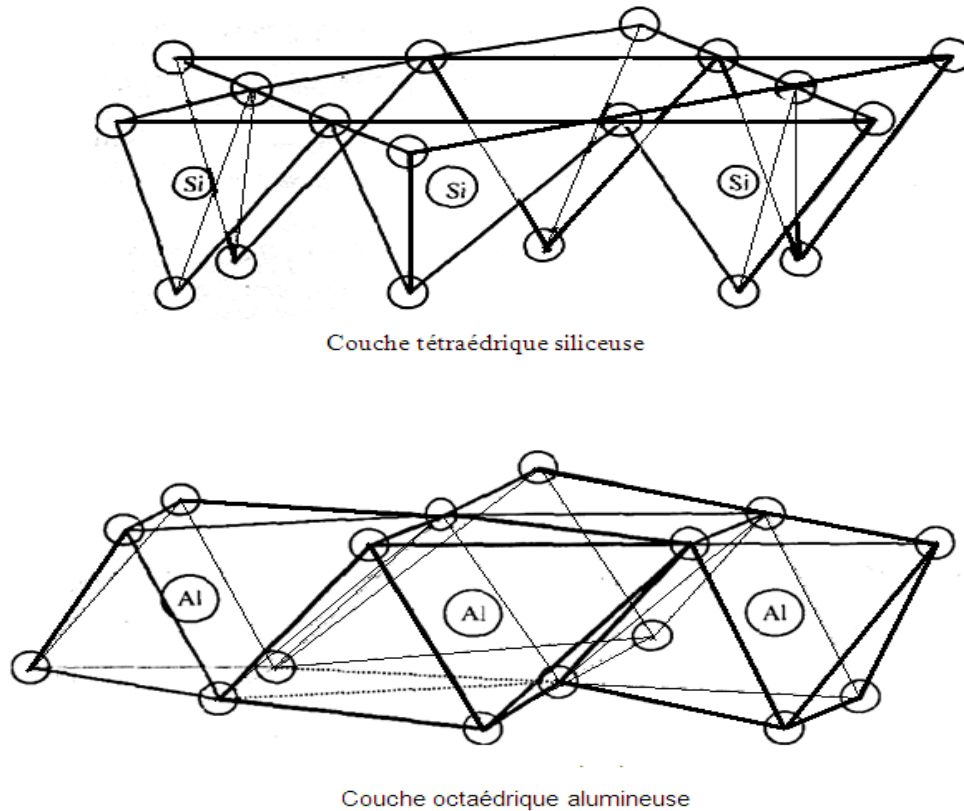


Figure.4 *Eléments constituant un feuillet*

I.1.3 Classification des argiles

La classification actuellement retenue est celle adaptée par Millot [5] et Caillère [6] est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques ainsi que la distance interréticulaire (Tableau.1).

I.1.3.1 Famille à 7 Å°

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (1/1) et une distance de 7Å°.

Exemple : kaolinite, antigorite

I.1.3.2 Famille à 10 Å°

La caractéristique principale réside dans un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (2/1) et d'une distance interréticulaire de 10Å°. Cette famille contient deux groupes : le groupe des smectites (la montmorillonite) et le groupe des micas (l'illite).

I.1.3.3 Famille à 14 A°

Cette famille est caractérisée par un feuillet (2/1/1) composé de la superposition d'un feuillet du type (2/1) et d'une couche octaédrique interfoliaire. Exemple : chlorite

Tableau.1 : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T – O T – O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T – O – T ↓ T – O – T H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 3 couches T – O – T – O T – O – T – O

II.2 BENTONITE

II.2.1 Origine de la bentonite

La bentonite a été découverte en 1847 par Damour et Sevetat [7] dans les montages de Montmorillon près de Vienne en France.

La bentonite est due à l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînant la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) 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.

II.2.2 Définition [8]

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 traduit par une surface spécifique extrêmement élevée (80 m²/g pour la montmorillonite). Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium.

II.2.3 Propriétés des bentonites

II.2.3.1 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 [9].

II.2.3.2 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 flocculateur [10].

II.2.3.3 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.

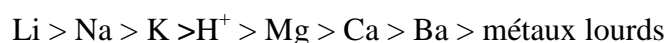
II.2.3.4 Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

II.2.3.5 Capacité d'échange

La mobilité et l'uniformité des cations compensateurs dans une argile sont très importantes surtout lors du processus d'échange. Le nombre de sites d'échange disponibles sur une argile définit, la quantité maximale d'ions positifs susceptibles de participer au phénomène d'échange de cations. Elle est exprimée en milliéquivalent gramme d'ions échangeables par 100g de sorbants. La somme de tous les cations susceptibles d'être échangés est appelée capacité d'échange cationique ou C.E.C [11].

Les ions les plus mobiles selon un ordre décroissant sont :



II.2.3.6 La surface spécifique

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes des sols et des sédiments. Elle a été liée au type et à la quantité d'argile, à la teneur en eau, à la minéralogie des argiles et à la capacité d'échange cationique. Également, la surface spécifique a été utilisée pour interpréter des caractéristiques physiques telles que les potentiels de rétrécissement - gonflement [12].

La surface spécifique est déterminée à partir de méthodes d'adsorption peut aussi être utilisée pour évaluer les propriétés chimiques de surface telles que l'adsorption des éléments chimiques, des métaux et phosphates dans les sols et la capacité de rétention d'eau.

Les méthodes de mesure de la surface spécifique peuvent être groupées dans deux catégories principales [13, 14 ,15], à savoir:

-L'adsorption de gaz, qui mesure la surface spécifique externe des particules par l'adsorption des molécules simples, telles que l'azote (N_2) à basse température ou la vapeur d'eau.

-L'adsorption de liquide, qui mesure la surface spécifique totale des particules par l'adsorption des liquides polaires, tels que l'éthylène glycol (EG), l'éthylène glycol mono éthylique éther (EGME), le bleu de méthylène, et plusieurs autres.

II.2.3.7 Adsorption de l'eau

La fixation de la vapeur d'eau est possible aux pressions variables. Les isothermes d'adsorption d'eau ressemblent à toutes les isothermes d'adsorption sur un corps poreux [16].

II.2.4 Structure cristalline de la bentonite

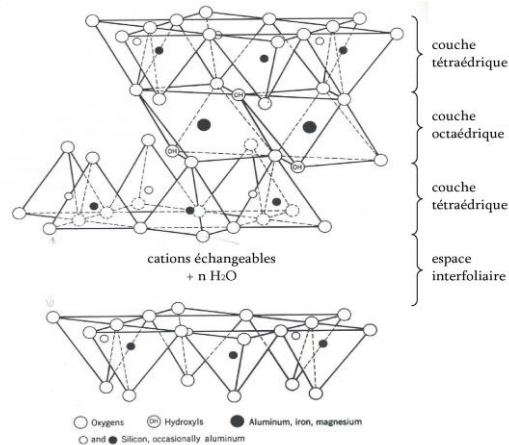


Figure.5 Structure de la bentonite [16]

II.2.5 Utilisations de la bentonite

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup domaines d'industries [18, 19,20] :

1-Forage : Une autre utilisation conventionnelle de bentonite est comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.

2-Fonderie : La bentonite est employée comme matériel de liaison dans la préparation du sable de bâti pour la production du bâti de fer, en acier et non ferreux.

3-Pelletisation : La bentonite est employée comme lieur dans la production des granules de minerai de fer. Par ce processus, des fines de minerai de fer sont converties en granules sphériques, appropriés comme matériel d'alimentation dans des fourneaux pour la production de fonte.

4-Construction et génie civil : La bentonite dans des applications de génie civil est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel.

5-Marchés environnementaux : Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants. La bentonite est la couche protectrice active de recouvrements

6-Décoloration des Huiles/marchés de nourriture : La bentonite est utilisée dans le déplacement des impuretés en huiles où ses propriétés adsorptions sont cruciales dans le traitement d'huiles de table et de graisses, la bentonite est employée comme agent de clarification.

7-Agriculture : La bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granules d'alimentation des animaux, comme une aide de fluidité. Elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.

8-Pharmaceutiques, produits de beauté et marchés médicaux : La bentonite est employée comme remplisseur en pharmaceutiques, et en raison de son absorption/adsorption fonctionne, il permet la formation de pâte. De telles applications incluent protecteur industriel écrème, peroxyde de zinc, mouille des compresses, et des antiracistes pour l'eczéma.

Dans la médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd. Les produits personnels de soin tels que les paquets de boue, la peinture de coup de soleil, et le visage écrème peuvent tout contenir la bentonite.

II.3 ADSORPTION [21]

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance et elle peut être définie autrement comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules (ou d'atomes) d'une espèce gazeuse ou liquide par la surface d'un solide. On distingue deux types d'adsorption :

II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

II.3.2 Adsorption chimique

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.

II.3.3 Facteurs influençant l'adsorption [22]

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est aucun doute dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter. Parmi les facteurs on cite :

- la concentration
- la température
- la vitesse d'adsorption
- la nature de l'adsorbant
- la nature du solvant
- la nature de l'adsorbat

CHAPITRE III

PHENOMENE DE L'ADSORPTION A L'INTERFACE

LIQUIDE-SOLIDE

III. 1 Définition de l'adsorption [42]

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance et elle peut être définie autrement comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules (ou d'atomes) d'une espèce gazeuse ou liquide par la surface d'un solide. On distingue deux types d'adsorption :

III.1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide mais elle reste à la surface.

III.1.2 Adsorption chimique

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.

III.2 Principe générale

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des

variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement.

Soit une solution de volume V (l) contenant un soluté i à la concentration C_{i0} (mol/l) mise en contact avec une masse m (g) de solide adsorbant. A un instant donné, t , si la concentration de la solution est C_i (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V(C_{i0} - C_i)$ (mol). Si cette disparition est due à l'adsorption, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors:

$$q_i = \frac{V(C_{i0} - C_i)}{m} \quad (\text{mol/g}) \quad (1)$$

III.3 Isotherme d'adsorption

La méthode la plus couramment utilisée, pour représenter les données d'équilibre d'adsorption d'un soluté par un adsorbant donné est la mesure de l'isotherme d'adsorption qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé (q_e) par unité de masse de sorbant en fonction de sa concentration à l'équilibre (C_e), et qui correspond au partage du soluté entre la phase liquide et la phase solide.

III.4 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [43]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

❖ 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. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

❖ Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand 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 [44].

❖ Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

❖ 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 [45].

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. Une relation curvilinéaire s'avère plus adaptée. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir.

III.5 Modélisation des isothermes [44,45]

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.5.1 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 :

$$q_e = KC_e^n \quad (2)$$

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 (2) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n .

$$\ln q_e = \ln K + n \ln C_e \quad (3)$$

III.5.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes:

La formation d'une seule couche d'adsorbant 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:

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

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 (5) en $1/q_m$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

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

III.6. L'adsorption par les argiles

III.6.1 Les différents mécanismes d'adsorption

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuillets, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit une accumulation de matière à l'interface liquide-solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.

Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvation des cations [46].

Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme d'adsorption met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexe de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatique, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de l'adsorption non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion de la surface est de même signe; et il est possible que la

quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge [47].

III.6.2 Sélectivité de l'adsorption

Dans un échange non sélectif, la proportion relative des cations (typiquement ceux possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le Lithium, le Sodium ou le calcium) adsorbés par l'argile est égale à leur proportion relative en solution. Au contraire dans le cas d'une adsorption sélective, certains cations (typiquement ceux qui ont des petites sphères d'hydratation comme le césium ou le potassium) sont préférentiellement adsorbés par la fixation des cations (spécificité) et la sélectivité de l'échange sont déterminées par l'interaction de deux forces : la force d'attraction du cation pour sa sphère d'hydratation, et l'attraction électrostatique entre le cation et l'argile [48].

III.6.3 Théorie des échangeurs d'ions

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué au moins de deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution.

Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions iso morphiques au sein du cristal argileux) [49].

III.6.3.1 Capacité d'échange

Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogène). Le nombre de site par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbé (effet de saturation) et régule dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites [50].

III.6.3. 2 Interaction des cations avec l'argile

D'après la structure des argiles, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations : la surface externe des particules d'argile qui se compose de la surface basale négativement chargée, les bordures des particules constitués de sites acido-basiques et un troisième site accessible aux cations (il s'agit de l'espace interfoliaire sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante).

III.6.3. 2. 1 Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si–OH) ou aluminol (Al–OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations [51].

III.6.3.2. 2 Echange d'ions dans l'inter feuillet

Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les inter-feuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions iso morphiques au sein des feuillets. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium.

Si des substitutions suffisamment nombreuses d' Al^{3+} par (Fe^{2+} ou Mg^{2+}) se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange

cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation [51].

III.7 Facteurs influençant l'adsorption [52]

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est aucun doute dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter. Parmi les facteurs on cite :

- la concentration
- la température
- pH
- la vitesse d'adsorption
- la nature de l'adsorbant
- la nature du solvant
- la nature de l'adsorbat

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application de bentonite sodique dans l'adsorption d'un colorant cationique (rhodamine B).

Les résultats obtenus ont montré que:

- Les caractérisations physico-chimiques effectuées sur la bentonite sodique nous permettent de conclure qu'il s'agit d'une bentonite aluminosilicate de type montmorillonite. Le pH de la suspension argileuse est de nature alcalin. La spectrophotométrie IR confirme la présence de certaines bandes qui caractérise la bentonite.
- L'étude spectrophotométrie UV-visible à montrer que le colorant obéit à la loi de Lambert-Beer dans l'intervalle de concentration étudiée.
- L'étude de la cinétique d'élimination de la rhodamine B à différentes températures a montré que la réaction est très rapide, dès la première minute du contact, 90,70 % du colorant a été éliminé par la bentonite sodique (à 20°C).
- La modalisation montre que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Ainsi la constante de vitesse et la vitesse initiale augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.
- L'étude cinétique à différents pH initial du colorant a montré que la variation du pH_i n'influe pas sur le temps d'équilibre de la réaction d'élimination et l'efficacité de rétention de la rhodamine B par l'argile traitée augmente d'autant plus que le pH_i augmente.
- Le rendement d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant et le maximum du rendement est atteint à 0,04 g ($R_{\max} = 96,30\%$).
- Les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption ont montré le caractère endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et la spontanéité ($\Delta G^\circ < 0$) de la réaction d'adsorption de rhodamine B par la bentonite sodique. La diminution de l'enthalpie libre montre que le processus d'adsorption est favorisé par le chauffage.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mon très cher père

« MOHAMMED »

*A la plus chère à mon cœur Ma Mère « Zohra » pour son amour,
à ceux qui sont ma raison d'être et qui ont offert toute leur vie
pour moins, par leur sacrifices pour mon bonheur et la réussite
dans mes études.*

A mes frères « Bachir, Hicham, Ayoub »

A mes chères sœurs « Kaltoume, Hanane, Iman »

A mon très cher grande mère

A toute la famille

A tous mes amis

A mon binôme et mon amie « Khadija » et sa famille

*A tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à mon
formation depuis mon première cycle d'étude jusqu'à la fin des
mes études universitaire*

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études

A toute ma promotion de GVD 2013-2014

زولسكيا



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents, par leurs sacrifices pour mon bonheur et la réussite dans mes études.

À mon chère frères « Mohamed »

À mes sœurs « Zaineh, Rabia, Fatima »

À ma grande mère,

À Toute la famille « Sekkoum » & « Morsli »,

À mon binôme et mon amie « Zoulikha » et sa famille

À Mes amis

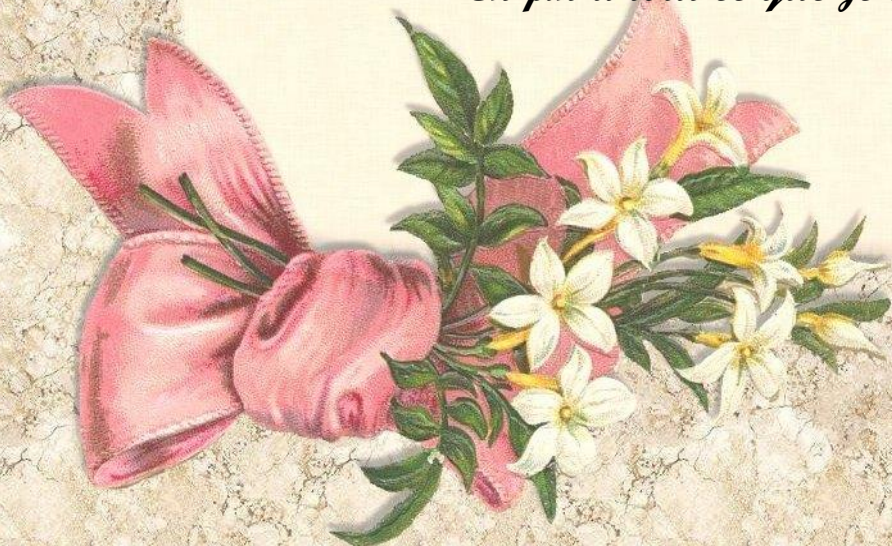
À Ma sœur na pas mon enseignante « Fatiha »

*À enseignant qui a collaboré à mon formation
« Boulazrag Chikhe »*

À toute la promotion de QVD 2013/2014

En fin a tout ce que je connais.

Khadidja Sekkoum



A decorative scroll graphic with a black outline, featuring a rolled-up edge on the left and a small circular detail on the top right. The text is centered within the scroll.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

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

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

Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux comme les argiles qui peuvent être une bonne alternative pour l'adsorption des colorants et des adjuvants organiques.

L'objectif de notre travail est l'étude cinétique et thermodynamique de l'élimination d'un colorant (rhodamine B) par la bentonite sodique.

Le mémoire comporte trois parties, comme suit:

- Une partie théorique dans laquelle sont introduites toutes les notions et les définitions nécessaires pour la compréhension de ce que nous avons fait.
- Une partie expérimentale consacrée à la description de l'ensemble des expériences menées pour l'étude des différents paramètres qui influencent l'élimination de colorant (rhodamine B).
- Une partie résultats et discussion dans laquelle sont présentés nos résultats.

L'étude est finalisée par une conclusion générale ou l'on essayera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus

Liste des figures		
N°	Titre	Page
1	Feuillet de kaolinite à deux couches	04
2	feuillet de montmorillonite à trois couches	04
3	maille (motif cristallin)	04
4	Éléments constituant un feuillet	05
5	Structure de la bentonite	09
6	Colorant C.I.mordant bleue 9	13
7	Colorant C.I. Acid red 27	13
8	Colorant CI direct Bleue 1	14
9	Colorant CI Basic green 4	14
10	Colorant CI Disperse Yellow 3	15
11	Pigment synthétique	15
12	Structure de Rhodamine B	20
13	Spectre Infrarouge de la bentonite brute & sodique	41
14	Détermination de λ_{\max} du colorant	43
15	Courbe d'étalonnage de rhodamine B	44
16	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes températures. $C_0= 50 \text{ mg/L}$, $V= 10 \text{ mL}$, $m_{\text{B-Na}}= 0,02\text{g}$, $\text{pHi} =4,32$	46
17	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination et la concentration résiduelle du colorant. $C_0= 50 \text{ mg/L}$, $V= 10 \text{ mL}$, $m_{\text{B-Na}}= 0,02\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pHi} =4,32$	46
18	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différents concentrations initiales. $\text{pHi} = 4,32$, $V= 10 \text{ mL}$, $m_{\text{B-Na}} = 0,02\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$	48

19	Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant à différentes température.	49
20	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite sodique à différentes concentrations initiales.	49
21	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes pH initial. $C_0= 50$ mg/L, $V= 10$ mL, $m_{B-Na}= 0,02$ g, $T = 20^\circ\text{C}$	51
22	Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du colorant. $C_0= 50$ mg/L, $V= 10$ mL, $m_{B-Na}= 0,02$ g, $T = 20^\circ\text{C}$, $t_e = 30$ min	52
23	Effet de la masse d'adsorbant sur l'évolution du rendement d'élimination et la concentration d'équilibre du colorant. $C_0= 50$ mg/L, $V= 10$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $t_e = 30$ min, $pHi = 4,32$	53

Bibliographie

A decorative scroll graphic with a black outline, featuring a vertical scroll on the left side and a small scroll on the top right corner. The text is centered within the scroll.

Chapitre III

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 Rhodamine B par la bentonite sodique.

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau.3**

Tableau.3: Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Fournisseur
Rhodamine b	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Biochem chemopharma (New.office :315 Place yauvible-suite 343 Montreal Quebec H2POA4
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen Riedel-de HaenAG .D- 3016 Seelze 1
Acide chloridrique	HCl	Riedel-de Haen Riedel-de Haen AG. D- 3016 Seelze 1 07104
Oxyde de magnésium	MgO	Verdugt.bv.HollandP .O Box GO .4000 ABMEL

I.2. Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini- 1240 »
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de fourier (FTIR- 8300CE)
- Spectrophotomètre de fluorescence X Type OXFORD MDX 1000

- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE(Heating Magnetic stirrer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT
- pH-mètre Type HANNA HI 83141
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20

II. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE

II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25 km au nord de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

II.1.2 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite, . . .), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres [52].

a) Préparation des échantillons d'argile

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanc grisâtre, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 mm.

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μ m, la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250 g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après

décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.

b) Lavage avec HCl

50 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0.1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

C) Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H_2O_2 de concentration 0,1 M et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70 °C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

d) Saturation avec NaCl

L'argile récupérée après lavage à H_2O_2 est dispersée dans 250 ml d'une solution de NaCl (0,5 N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l' AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

II.2 Caractérisations de la bentonite sodique

II.2.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X en utilisant l'appareil de laboratoire de la cimenterie de SAIDA. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

II.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une autre moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. L'échantillon de la bentonite est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine.

La procédure de réalisation de la pastille est la suivante:

- Broyage de 93 mg de KBr pur et sec avec 7 mg de bentonite sodique dans un mortier.
- Séchage et stockage du mélange au dessiccateur
- Une quantité de l'échantillon KBr – bentonite, sous forme de poudre, est disposée dans un moule à pastille.
- Le démoulage permet d'obtenir une pastille parfaitement transparente.

La pastille transparente ainsi obtenue est fixée sur un support et placée sur le trajet du faisceau infra-rouge.

Le spectre IR à été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre modèle « Perkin Elmer » a transformé de fourier (FTIR-8300CE).

II.2.3 Détermination de la perte au feu

Sécher environ 3g d'échantillon dans une étuve à 105°C. Prendre une prise d'essai de 1g, dans un creuset en porcelaine préalablement taré, soit P₁. Introduire dans un four à moufle froid, augmenter progressivement la température jusqu'à 1000°C et la maintenir pendant 1heure. Retirer le creuset et le mettre dans un dessiccateur puis laisser refroidir et peser P₂. La valeur de la perte au feu est donnée par la relation suivante:

$$\text{PAF} = (P_1 - P_2 / P_1) \times 100 \quad (06)$$

II.2.4 Taux d'humidité

Sécher un échantillon de 1g de bentonite (m₀) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24 heures à 105°C) puis peser l'échantillon séché (m₁). L'humidité (H en % massique) est donnée alors par la formule suivante:

$$\text{H}(\%) = (m_0 - m_1 / m_0) \times 100 \quad (07)$$

II.2.5 Indice de gonflement (IG)

Remplir une éprouvette graduée avec 50 ml d'eau distillée et ajouter 0,5 g de bentonite. Après 45 minutes, on ajoute encore 0,5 g de bentonite. Après 2 heures, on note le volume de gonflement.

$$\text{Indice de gonflement (\%)} = (\text{volume de gonflement} \times 50) / (50 - \text{humidité}) \quad (08)$$

II.2.6 Mesure du pH

Agiter 1g de bentonite avec 25 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant grâce à un pH-mètre.

II.2.7 Colloïdalité

4g de bentonite est mise en suspension dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 0,2 g de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5 minutes, le mélange est placé dans une éprouvette graduée. Après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C%) est mesurée suivant la formule:

$$C (\%) = 100 - V \quad (09)$$

III. REALISATION DES ADSORPTIONS DU RHODAMINE B PAR LA BENTONITE SODIQUE

III.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 300 tours/min) contenant 10 ml de la solution aqueuse du colorant et une masse bien déterminé de la phase solide (bentonite sodique), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 5min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre et est ajusté si besoin en début d'expérience avec l'acide chlorhydrique (0,1M) ou de l'hydroxyde de sodium (0,1M).

La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

III.2 Procédure de dosage

III.2.1 Détermination de λ_{\max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé (λ_{\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 (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant.

III.2.2 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 [2 à 20 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

III.3 Optimisation des paramètres 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:

III.3.1 Effet du temps d'agitation et de la température

Les expériences sont réalisées dans des Erlen de 50 ml à différentes températures 20, 30 et 60°C. Une masse de 0,02g de la bentonite sodique est ajoutée à 10 mL de la solution contenant le colorant (50 mg/L, $pH_i = 4,32$). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 300 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min.

III.3.2 Effet du temps d'agitation et du pH_i

Les expériences sont réalisées dans des Erlen de 50 ml à différentes pH initial [4,32-10,20] des masses de 0,02g de la bentonite sodique sont ajoutée à 10 mL de la solution contenant le colorant (50 mg/L). Les mélanges obtenus, sont agitée avec une vitesse de 300 tr/min. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min.

III.3.3 Effet du temps d'agitation et de la concentration initiale du colorant

Les cinétiques des réactions sont suivies à (20°C) pour une masse constante de bentonite sodique ($m_{B-Na} = 0,02g$) et des solutions de colorant à des concentrations variables

(50, 75 et 100 mg/L). Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 120 min

III.3.4 Effet de la masse d'argile

Les expériences des réactions sont suivies à (20°C) pour une concentration initiale constante du colorant (50 mg/L) et pour des masses variables de bentonite sodique m_{B-Na} prise égale 0,001, 0,002, 0,005, 0,01 et 0,02g. Le temps d'agitation a été fixé à 30min.

III.4 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.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100 \quad (10)$$

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

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (11)$$

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).

L'objectif principal de cette partie est l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du Rhodamine B par la bentonite sodique préparé dans le laboratoire.

Dans une première partie, nous avons mis en évidence la caractérisation physico-chimique du matériau de traitement étudié.

Dans une seconde partie, une étude à été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques: le temps d'agitation, la température, pH, concentration du colorant et masse d'adsorbant. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

I. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BENTONITE SODIQUE ETUDIE

I.1 Paramètres physico-chimiques

Le tableau suivant mentionne quelques paramètres de ce matériau qui sont déterminées au niveau de laboratoire.

Tableau .4 Quelques paramètres de la bentonite purifié

Paramètres	Perte au feu (%)	Humidité (%)	Indice de gonflement (%)	Colloïdalié (%)	pH
Valeurs	8,20	0,20	1,5	24,5	10,2

Le taux d'humidité explique le caractère hygroscopique de la bentonite. Il correspond à l'eau libre d'hydratation entre les feuillets de silicates, qui s'évapore à partir de 100°C.

Le pH du surnageant est basique (10,2) qui due aux sels solubles comme les carbonates et bicarbonates alcalins, qui rentre dans la composition de la bentonite.

La colloïdalié et assez importante causé probablement à une forte ionisation des particules de notre argile.

I.2 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite, sont donnés par le Tableau.5.

Tableau.5 Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et traitée

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Bentonite brute (% massique)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
Bentonite traitée (sodique) (% massique)	68,80	15,70	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO₂ /Al₂O₃ sont égales à 4,62 et 4,38. 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 [53]. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium après le lavage par NaCl.

I.2 Analyse par spectroscopie IR

Nous reproduisons par la Figure.13 le spectre IR des échantillons de la bentonite brute et sodique étudiées.

On observe la disparition de quelques bandes dans la région des nombres d'ondes qui compris entre 2000 à 4000 cm⁻¹, qui sont des bandes caractéristiques d'élongation de (C-H, ≡C-H et C≡C). Cela est dû essentiellement au lavage par H₂O₂, qui élimine les matières organiques.

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées autour de 3691 cm⁻¹ et autour de 1639 cm⁻¹. La 1^{ère} bande caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique. La 2^{ème} bande est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm⁻¹ et centrée vers 1069,6 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

- les bandes situées à 468,7 et 522,7 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOMg et SiOAl.

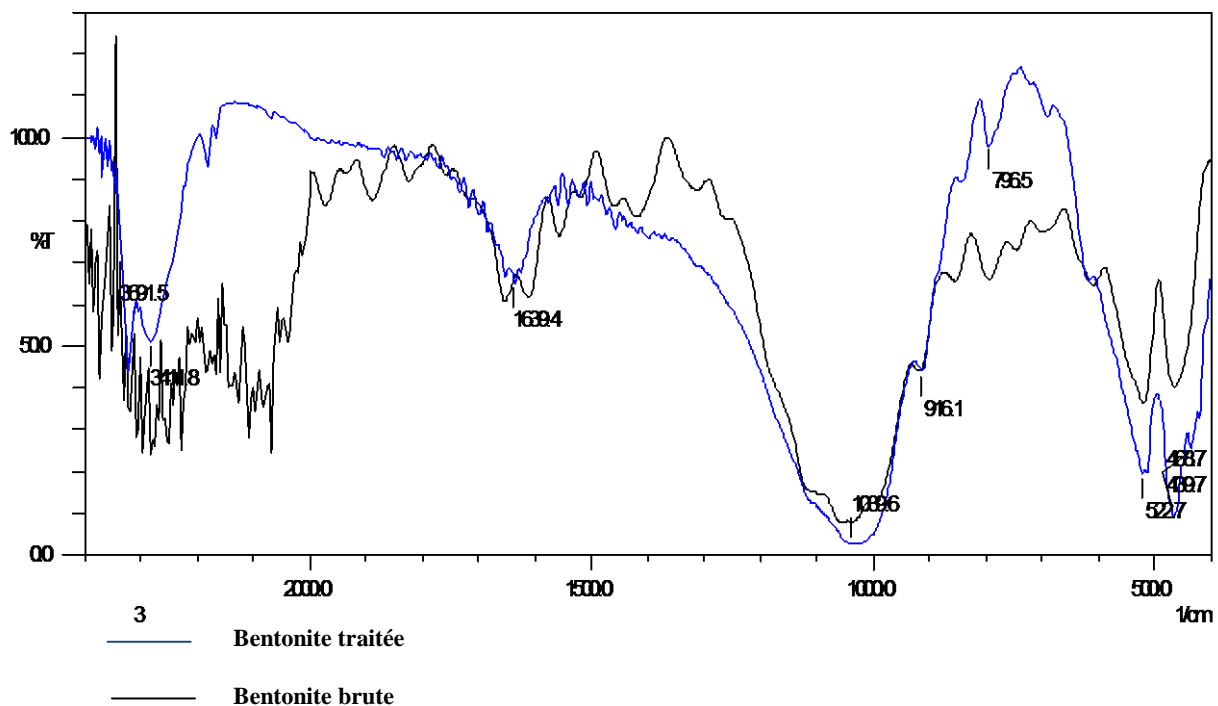


Figure.13 Spectre Infrarouge de la bentonite brute & sodique

II. ÉTUDE DE LA SORPTION DU RHODAMINE B PAR LA BENTONITE SODIQUE

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 λ 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 :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.l.C \quad (12)$$

A : absorbance ou densité optique

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergeant de la solution

ϵ : coefficient d'extinction molaire

l: longueur de parcours optique

- **Détermination de λ_{\max} de la rhodamine B**

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

Tableau.6 Balayage de la longueur d'onde (détermination de λ_{\max})

$\lambda(\text{nm})$	Absorbance	$\lambda(\text{nm})$	Absorbance
400	0,017	540	0,566
405	0,017	545	0,694
410	0,021	550	0,785
415	0,021	555	0,796
420	0,021	560	0,704
425	0,022	565	0,537
430	0,023	570	0,303
435	0,023	575	0,207
440	0,027	580	0,120
445	0,027	585	0,069
450	0,030	590	0,043
455	0,040	595	0,034
460	0,047	600	0,024
465	0,052	605	0,022
470	0,061	610	0,022
475	0,074	615	0,019
480	0,088	620	0,019
485	0,102	625	0,019
490	0,113	630	0,018
495	0,137	635	0,018
500	0,172	640	0,017
505	0,215	645	0,017
510	0,261	650	0,017
515	0,297	655	0,015
520	0,317	660	0,015
525	0,340	665	0,015
530	0,379	670	0,013

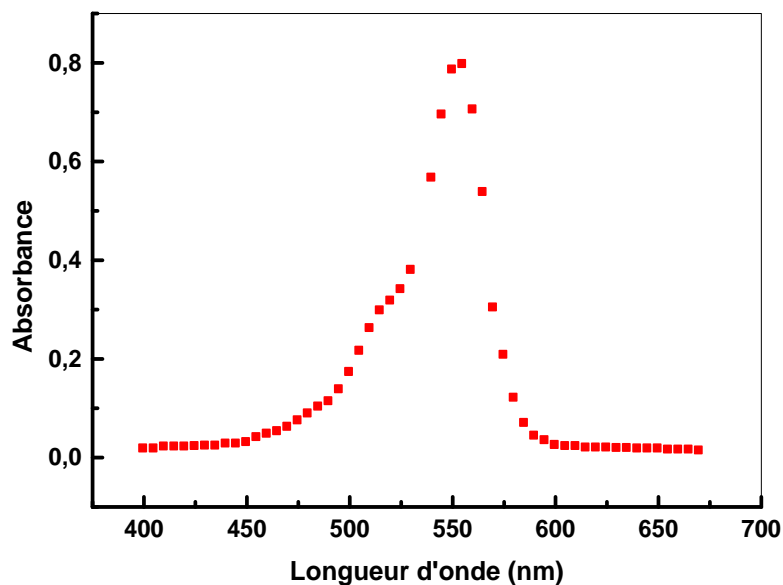


Figure.14 Détermination de λ_{max} du colorant

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 555 nm, cette dernière est celui de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

- **Courbe d'étalonnage**

Tableau.7 Etalonnage du colorant

Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20
Absorbance	0,000	0,178	0,360	0,895	1,661

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 20 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 : $y = 0,0845X$.

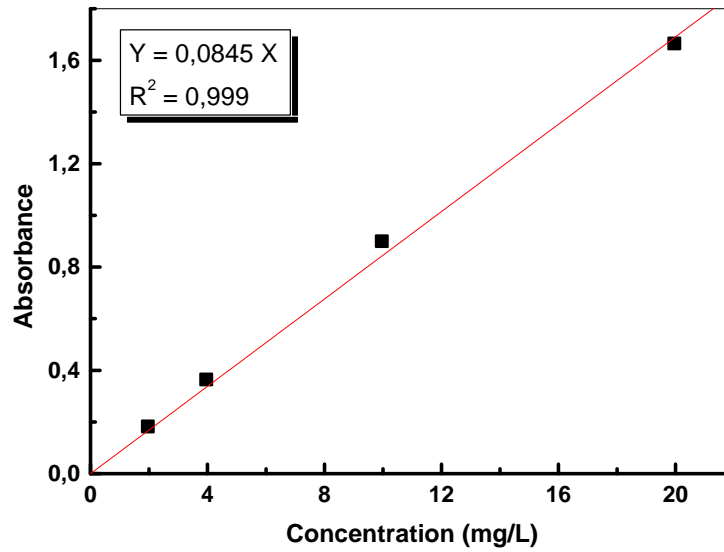


Figure.15 Courbe d'étalonnage de rhodamine B

II.2 Etude cinétique

II.2.1 Effet du temps de contact et de 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 120 min. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau.8 et la Figure.16

Tableau.8 Résultats de la cinétique d'adsorption à différentes températures

20 °C							
Temps (min)	1	5	10	20	30	60	120
C_t (mg/L)	4,650	2,461	4,343	4,438	5,609	5,578	4,095
q_t (mg/g)	22,674	23,769	22,828	22,781	22,195	22,211	22,952
R (%)	90,7	95,08	91,31	91,12	88,78	88,84	91,81
30 °C							
C_t (mg/L)	2,757	3,029	3,112	3,810	4,378	5,266	6,508
q_t (mg/g)	23,621	23,485	23,444	23,095	22,811	22,367	21,746
R (%)	94,49	93,94	93,78	92,38	91,24	89,47	86,98
60 °C							
C_t (mg/L)	0,757	0,840	0,887	1,266	1,408	2,059	2,130
q_t (mg/g)	24,62	24,58	24,56	24,36	24,29	23,97	23,93
R (%)	98,41	98,30	98,20	97,40	97,10	95,80	95,70

De la Figure.16, 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. Dès la première minute du contact, 90,70 % du colorant a été éliminé par la bentonite sodique (à 20°C).

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, au-delà de ce temps nous avons constaté que les quantités fixés est constantes pour chaque température étudiée.

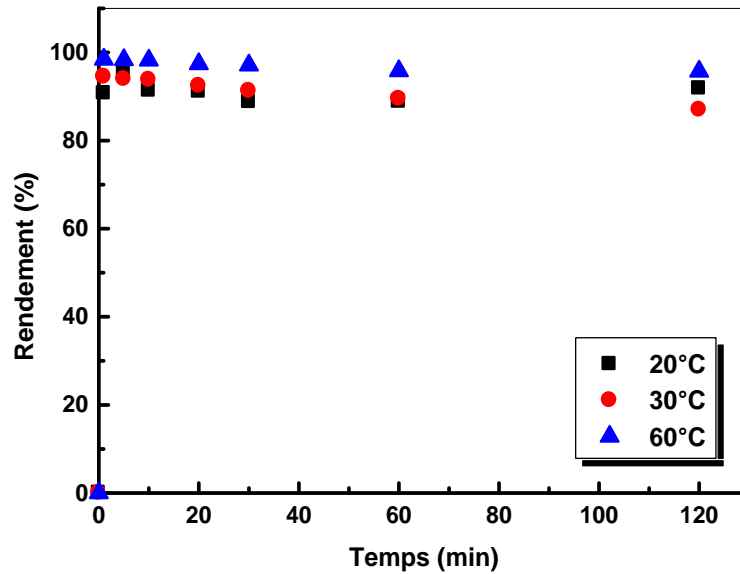


Figure.16: Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes températures. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m_{B-Na} = 0,02 \text{ g}$, $pHi = 4,32$

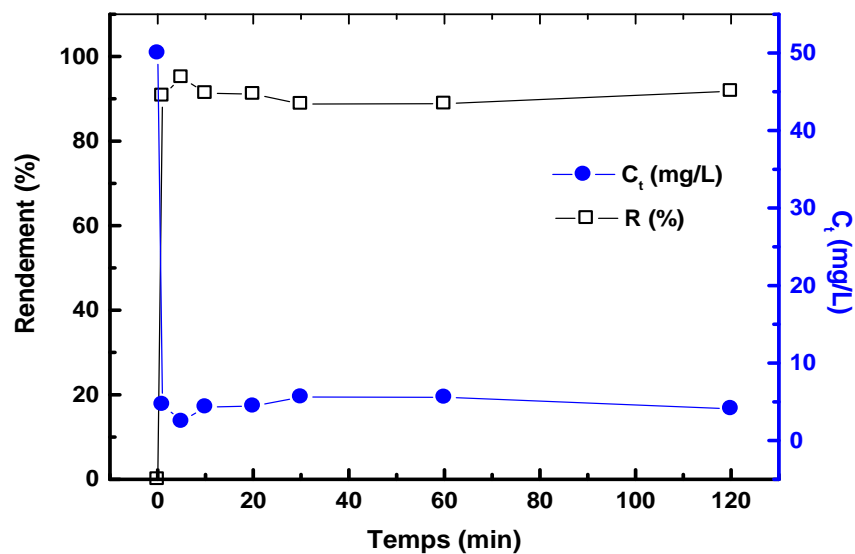


Figure.17 Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination et la concentration résiduelle du colorant. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m_{B-Na} = 0,02 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $pHi = 4,32$

II.2.2 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

Les cinétiques des réactions sont suivies à (20°C) pour une masse constante de bentonite sodique ($m_{B-Na} = 0,02g$) et des solutions de colorant à des concentrations initiales variables. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau.9 et la Figure.18. Les courbes de la Figure.18 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 la diminution de la concentration initiale du colorant jusqu'à saturation.

Tableau.9 Résultats de la cinétique d'adsorption à différentes concentrations initiales

t (min)	1	5	10	20	30	60	120
$C_0 = 50 \text{ mg/L}$							
C_t (mg/l)	4,650	2,461	4,343	4,438	5,609	5,578	4,095
q_t (mg/g)	22,674	23,769	22,828	22,781	22,195	22,211	22,952
R (%)	90,70	95,08	91,31	91,12	88,78	88,84	91,81
$C_0 = 75 \text{ mg/L}$							
C_t (mg/l)	0,379	0,402	0,757	0,674	0,485	0, 639	0,662
q_t (mg/g)	37,310	37,299	37,121	37,163	37,257	37,180	37,169
R (%)	99,49	99,46	98,99	99,37	99,35	99,15	99,12
$C_0 = 100 \text{ mg/L}$							
C_t (mg/l)	0,792	0,532	0,272	0,485	0,154	0,213	0,177
q_t (mg/g)	49,604	49,734	49,864	49,757	49,923	49,893	49,911
R (%)	99,21	99,47	99,73	99,51	99,85	99,79	99,82

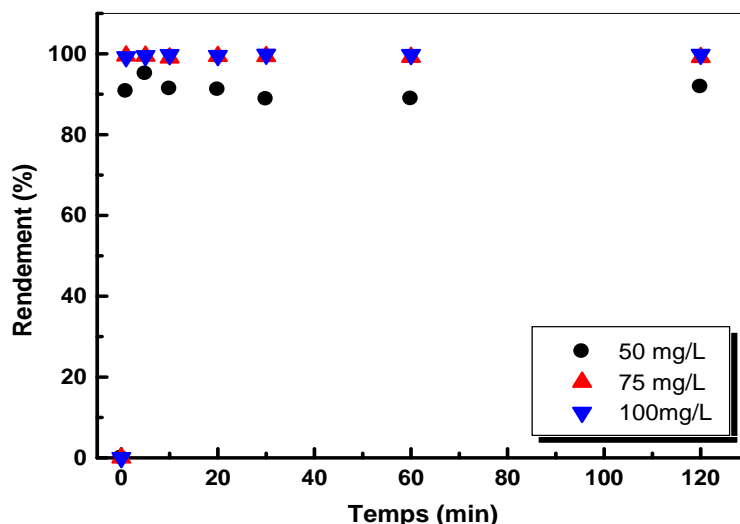


Figure.18 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes concentrations initiales. $pHi = 4,32$, $V = 10 \text{ mL}$, $m_{B-Na} = 0,02\text{g}$, $T = 20^\circ\text{C}$

II.2.3 Modalisation de cinétique d'adsorption du Rhodamine B

Pour modaliser la cinétique de sorption de la rhodamine B par la bentonite sodique, on a utilisé le modèle de pseudo seconde ordre suivant:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

Avec

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), t : le temps de contact (min), K : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

$$h = Kq_e^2 \quad (13)$$

La constante de vitesse d'adsorption du colorant sur la bentonite sodique pour le modèle est déterminée graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues à des températures différentes (voir Figure.19) et à des concentrations initiales différentes (voir Figure.20).

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption (K), les valeurs des vitesses initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont groupées dans le Tableau.10

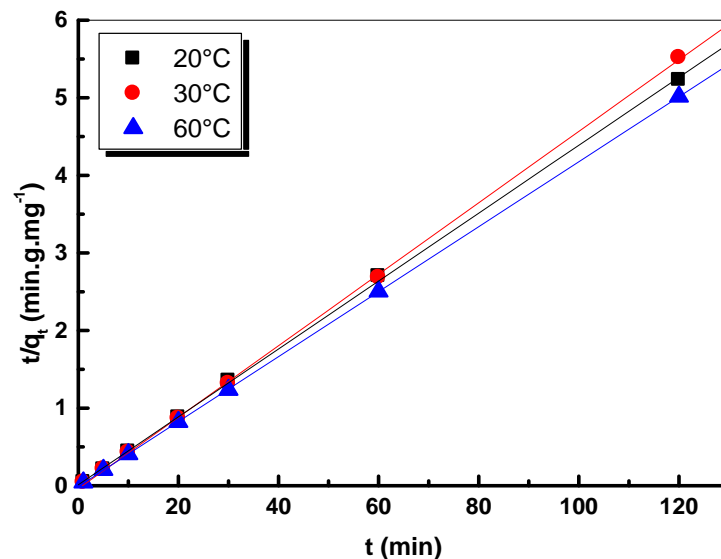


Figure.19 Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de colorant à différentes température.

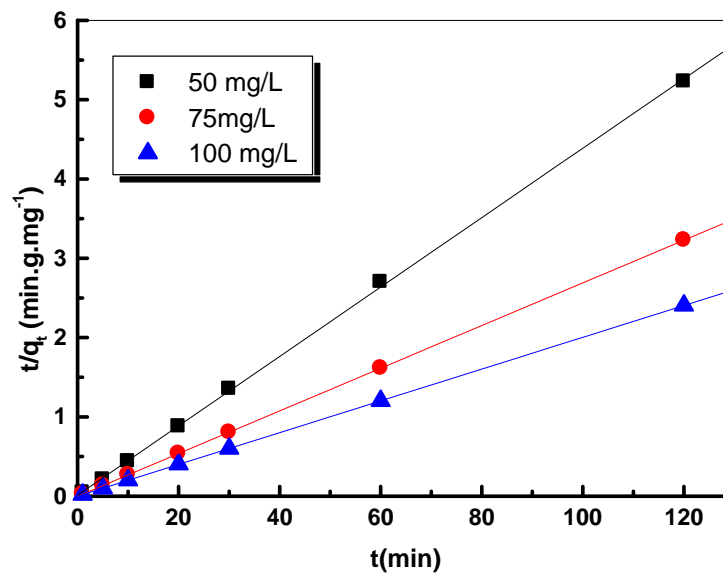


Figure.20 Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite sodique à différentes concentrations initiales.

Tableau.10 Paramètres cinétiques de l'adsorption du rhodamine B par la bentonite sodique

T (°C)	C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g) Calculée	q _e (mg/g) Expérience	K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg. g ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
20	50	22,86	22,19	0,15	78,38	0,99
30	50	21,70	22,81	0,056	26,37	0,99
60	50	23,89	24,29	0,172	98,17	0,99
20	50	22,86	22,19	0,15	78,18	0,99
	75	37,17	37,26	1,76	2431,63	0,99
	100	50,0	49,92	1,04	2600,0	0,99

D'après les résultats obtenus indiqués sur le Tableau.10, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de la rhodamine B sur la bentonite sodique avec des bons coefficients de corrélation. On observe aussi que la constante de vitesse et la vitesse initiale augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

Les valeurs de q_e calculées par le modèle sont très proche à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

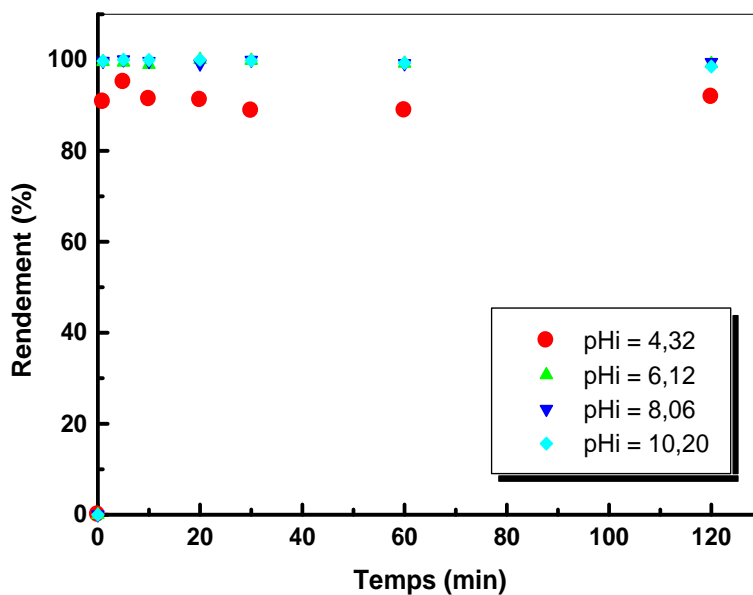
II.2.4 Effet du temps de contact et du pH_i

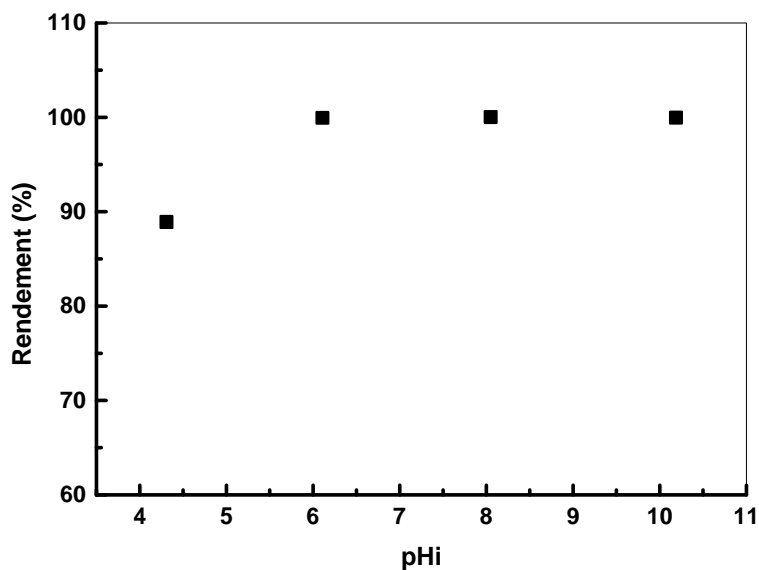
Les résultats de cette étude sont regroupés dans le Tableau.11 et représentés dans les Figures.21

De la Figure.21, les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant sur l'argile traité à différents pH_i, présentent les mêmes allures. On observe que la variation du pH_i du colorant n'influe pas sur le temps d'équilibre de la réaction d'élimination. Au vue de la Figure.22, on remarque que le rendement d'adsorption de la rhodamine B par l'argile traité augmente d'autant plus que le pH_i augmente. A partir de pH 6 le rendement d'élimination est maximal. L'efficacité d'adsorption ne change pas à des pH_i supérieurs à 6.

Tableau.11 Résultats de la cinétique d'adsorption à différentes pH initial

pHi = 4,32							
C_t (mg/L)	4,65	2,46	4,34	4,43	5,60	5,57	4,09
q_t (mg/g)	22,67	23,76	22,82	22,78	22,19	22,21	22,95
R (%)	90,70	95,08	91,31	91,12	88,78	88,84	91,81
pHi = 6,12							
C_t (mg/L)	0,29	0,53	00	0,09	0,40	0,42	0,22
q_t (mg/g)	24,85	24,73	25,00	24,95	24,49	24,78	24,88
R (%)	99,41	98,94	100	99,81	99,19	99,14	99,55
pHi = 8,06							
C_t (mg/L)	0,15	00	0,17	0,46	0,04	0,41	0,28
q_t (mg/g)	24,92	25	24,92	24,77	24,97	24,79	24,86
R (%)	99,69	100	99,65	99,08	99,90	99,17	99,43
pHi = 10,20							
C_t (mg/L)	0,10	0	0,03	0	0,07	0,03	0,41
q_t (mg/g)	24,94	25	24,98	25	24,96	24,83	24,63
R (%)	99,70	100	99,93	100	99,85	99,29	98,51

**Figure.21** Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par la bentonite sodique à différentes pH initial. $C_0 = 50$ mg/L, $V = 10$ mL, $m_{B-Na} = 0,02$ g, $T = 20^\circ\text{C}$



*Figure.22 Effet du pH initial sur le rendement d'élimination du colorant.
 $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $V = 10 \text{ mL}$, $m_{B-Na} = 0,02 \text{ g}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t_e = 30 \text{ min}$*

II.3 Effet de la masse d'adsorbant

Les résultats expérimentaux sont portés dans le Tableau.12 et les graphes représentatifs sur la Figure.23

Tableau.12 Résultats de l'effet de la masse d'adsorbant

m_{B-Na} (g)	0,001	0,003	0,005	0,01	0,02	0,03	0,04
C_e (mg/L)	26,81	26,9	26,4	12,8	5,609	3,23	1,84
q_e (mg/g)	232	77	47,2	37,2	22,19	15,60	12,04
R (%)	46,4	46,2	47,2	76,0	88,8	93,45	96,30

Au vue de la Figure.23, les rendements d'adsorption sont sensiblement constants dans l'intervalle de masse qui comprit entre 0,001 et 0,005g ($R \approx 47\%$). Au delà de 0,005g, l'efficacité d'adsorption commence à augmenter en fonction de la masse d'adsorbant pour atteindre le maximum à 0,04 g ($R_{\max} = 96,30\%$).

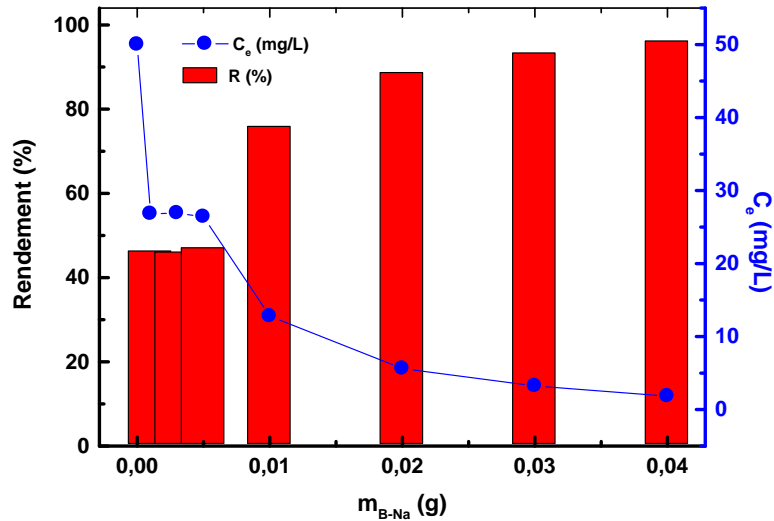


Figure.23 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'évolution du rendement d'élimination et la concentration d'équilibre du colorant. $C_0 = 50$ mg/L, $V = 10$ mL, $T = 20^\circ\text{C}$, $t_e = 30$ min, $pH_i = 4,32$

II.4 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption de la rhodamine B par la bentonite sodique sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (16)$$

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (17)$$

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 ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température de milieu.

D'après la Figure.24, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau.13suivant:

Tableau.13 Paramètres thermodynamiques

ΔH° (K J/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔG° (KJ/mol)		
		293 K	303 K	333 K
30,57	115,23	-3,19	-4,34	-7,80

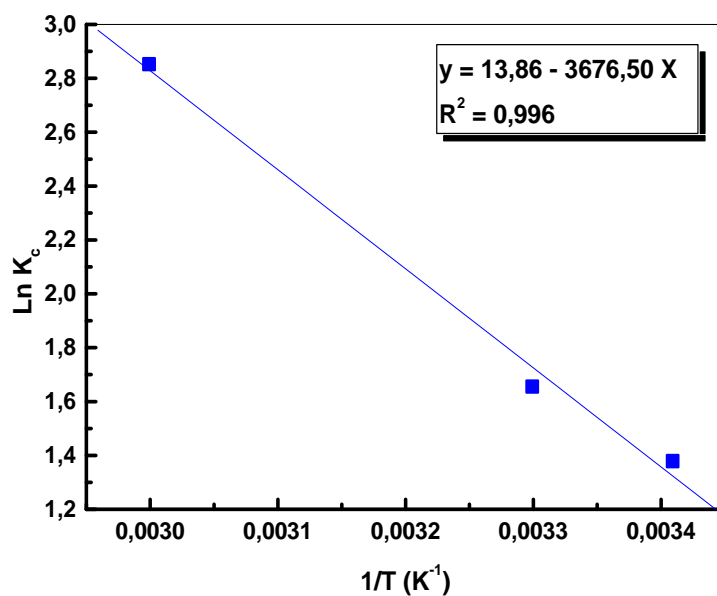


Figure.24 Evolution de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$

D'après le tableau ci-dessus, la valeur positive de ΔH° confirme que la réaction d'élimination de la rhodamine B par la bentonite sodique suit un processus endothermique. $\Delta S^\circ > 0$ indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'extraction est spontané. La diminution de ΔG° , indique que le processus d'adsorption du colorant est favorisé par le chauffage.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de rhodamine B en milieux aqueux par la bentonite sodique. Cette argile a été caractérisé afin d'examiner ces propriétés. L'analyse quantitative du colorant a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Les meilleures conditions d'adsorption ont été déterminés en faisant varier différents paramètres physico-chimique tels que le temps d'agitation, la concentration d'adsorbat, le pH initial, la masse d'adsorbant et la température. Les résultats cinétiques sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que le processus d'adsorption est endothermique ($\Delta H^\circ > 0$), ainsi l'augmentation de l'enthalpie libre (ΔG°) montre que le processus d'adsorption est favorisé le chauffage.

Mots Clé: Adsorption, Rhodamine B, Bentonite, Cinétique, Thermodynamique.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة قوة امتزاز الملون رودامين ب من وسط مائي بواسطة الطين من نوع بانتونيت معالج التحليل الكمي للملون تمت متابعته بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و تم تحديد أفضل الظروف للامتزاز من خلال تغيير العوامل الفيزيائية و الكيميائية المختلفة مثل تركيز الممتز و درجة الحموضة و وقت المزج و درجة الحرارة إضافة إلى كمية الطين المعالجة المستعملة

الدراسة الديناميكية الحرارية تشير إلى أن عملية الامتزاز ماص للحرارة كذلك ارتفاع في الطاقة الحرة يدل على أن التسخين يزيد من عملية الامتزاز

المفتاحية الكلمات: الامتزاز , رودامين ب , الديناميكية الحرارية.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
 <i>Chapitre I. LES ARGILES STRUCTURE, PROPRIETES COLLOIDALES ET ADSORPTION</i> 	
Introduction.....	02
I.1 LES ARGILES.....	02
I.1.1 Définition des argiles.....	02
I.1.2 Structure des argiles.....	02
I.1.2.1 La maille.....	03
Type tétraédrique.....	03
Type octaédrique.....	03
I.1.2.2 Feuillet	03
I.1.2.3 Espaces interfoliaires.....	03
I.1.3 Classification des argiles.....	05
I.1.3.1 Famille à 7 A°.....	05
I.1.3.2 Famille à 10 A°.....	05
I.1.3.3 Famille à 14 A°.....	06
II.2 BENTONITE.....	06
II.2.1 Origine de la bentonite.....	06
II.2.2 Définition de la bentonite.....	07
II.2.3 Propriétés des bentonites.....	07
II.2.3.1 Dispersion	07
II.2.3.2 Flocculation.....	07
II.2.3.3 Plasticité	07

II.2.3.4 Gonflement	07
II.2.3.5 Capacité d'échange.....	08
II.2.3.6 La surface spécifique.....	08
II.2.3.7 Adsorption de l'eau.....	09
II.2.4 Structure cristalline de la bentonite.....	09
II.2.5 Utilisations de la bentonite.....	09
II.3 ADSORPTION.....	10
II.3.1 Adsorption physique.....	11
II.3.2 Adsorption chimique.....	11
II.3.3 Facteurs influençant l'adsorption.....	11

Chapitre II Généralité sur le colorant

II.1 Généralités.....	12
II.2 Classes de colorants textiles.....	12
Colorants à mordant.....	13
Les colorants acides	13
Les colorants directs.....	14
Les colorants cationiques.....	14
Les colorants azoïques insolubles.....	15
Les colorants pigmentaires.....	15
II.3. Elimination des colorants textiles par l'argiles.....	16
Les sépiolites.....	16
Les zéolites.....	16
Les montmorillonites.....	17
Les smectites.....	17
Les bentonites.....	17
II.3. Les rhodamines.....	18

Introduction.....	18
II.3.1 Autres dérivés rhodamine.....	19
II.4. Rhodamine B.....	19
II.4.1 Propriétés physico-chimiques.....	20
II.4.2 Solubilité	20
II.4.3 Sécurité.....	21
<i>Chapitre III Généralité sur l'adsorption</i>	
III. 1 Définition de l'adsorption.....	22
III.1.1 Adsorption physique.....	22
III.1.2 Adsorption chimique.....	23
III.2 Principe générale.....	23
III.3 Isotherme d'adsorption.....	24
III.4 Classification des isothermes d'adsorption.....	24
Classe L.....	24
Classe S.....	25
Classe H.....	25
Classe C.....	25
III.5 Modélisation des isothermes	26
III.5.1 Modèle de Freundlich.....	26
III.5.2 Modèle de Langmuir.....	27
III.6 L'adsorption par les argiles.....	28
III.6.1 Les différents mécanismes d'adsorption.....	28
III.6.2 Sélectivité de l'adsorption.....	29
III.6.3 Théorie des échangeurs d'ions.....	29
III.6.3.1 Capacité d'échange.....	29
III.6.3. 2 Interaction des cations avec l'argile.....	30
III.6.3. 2. 1 Réactions cations – sites acides en bordure des feuillets	30

III.6.3.2. 2Echange d'ions dans l'inter feuillet.....	30
III.7 Facteurs influençant l'adsorption.....	30

Partie expérimentale

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	32
I.1 Réactifs utilisés.....	32
I.2. Appareils et instruments utilisés.....	32
II. PREPARATION ET CARACTERISATION DE LA BENTONITE PURIFIEE	33
II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique	33
II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux.....	33
II.1.2 Purification de l'argile.....	33
Préparation des échantillons d'argil.....	33
Lavage avec l'eau distillée.....	33
Lavage avec HCl.....	34
Lavage avec H₂O₂.....	34
Saturation avec NaCl	34
II.2 Caractérisations de la bentonite sodique.....	34
II.2.1 Analyse chimique	34
II.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	35
II.2.3 Détermination de la perte au feu.....	35
II.2.4 Taux d'humidité.....	35
II.2.5 Indice de gonflement.....	36
II.2.6 Mesure du pH.....	36
II.2.7 Colloïdalité.....	36

Résultats et interprétations

I. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA BENTONITE SODIQUE ETUDIE.....	39
I.1 Paramètres physico-chimiques.....	39
I.2 Analyse chimique.....	39
I.3 Analyse par spectroscopie IR.....	40
II. ÉTUDE DE LA SORPTION DU RHODAMINE B PAR LA BENTONITE SODIQUE	41
II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	41
II.2 Etude cinétique.....	44
II.2.1 Effet du temps de contact et de température.....	44
II.2.2 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.....	47
II.2.3 Modalisation de cinétique d'adsorption du Rhodamine B.....	48
II.2.4 Effet du temps de contact et du pHi.....	50
II.3 Effet de la masse d'adsorbant.....	52
II.4 Etude thermodynamique.....	53
CONCLUSION GENERALE.....	56