



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE « Abbes LAGHROUR » KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**



Département des Sciences de la Matière

N° de série :

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du Diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique Intitulé :

**EFFET DU MILIEU SUR L'ADSORPTION DE ROUGE CONGO, ET
NOIR ERIOCHROME T SUR KAOLIN**

Réalisé par : - Allaoui Amina

Dirigé par : Dr. Hezil Naouel

Membre de jury :

Pr. Messai Amel	Président	Prof.	Université Khenchela
Dr. Bouakkadia Amel	Examineur	MCA	Université Khenchela

Présenté le :26/06/2022

Remerciement

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail. Je tiens à remercier profondément et sincèrement tout ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail et particulièrement à :

***Docteur Naouel Hezif,** pour son aide précieuse, sa disponibilité et ses conseils pratiques tout au long de mon travail.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail. Merci à: **Professeur Amel Messai** d'avoir accepté de présider le jury.*

***Docteur Amel Bouakkadia** de bien vouloir examiner ce travail.*

Je remercie encore et de tout cœur tous mes amis et collègues, qui m'ont aidé dans ce travail.



Dédicace

Papa « Ali », Maman « Hizia »

Heureusement, vous êtes là, pour veiller sur nous chaque jour, et nous apprendre à voler de nos propres ailes, mais toujours indispensable à notre équilibre

Avec toute mon admiration, mon amour et ma tendresse un très grand merci, pour votre sacrifice et votre soutien. Je vous aime beaucoup.....

A mes adorables sœurs : Wafa, Safa, Sana, Ikram et mon frère Hatem et les petites Tasnim, Djana et Soundous ... Bela ...

Je n'ai pas toujours su vous dire très adroïtement comme vous êtes indispensable dans ma vie et comme je vous aime.

A mes amies

A toute la famille et toutes les personnes qui me connaissent.



Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment Physico-chimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption. La présente étude consiste à utiliser le kaolin dans un procédé d'adsorption, pour traiter des rejets colorés d'origine industrielle. Les essais ont été réalisés sur le rouge Congo (RC) et le noir ériochrome T (NET), ils ont montré une élimination remarquable et nettement prononcés pour le NET. L'influence de pH du milieu a été étudiée. L'étude des l'isothermes montre que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du RC sur le kaolin.

Mot clés : eaux usées, kaolin, adsorption, rejets colorés, RC, NET.

Abstract

Water pollution from industrial discharges is a serious problem in several countries. This pollution can cause harmful effects on the environment. To reduce these harmful effects, several wastewater treatment processes, in particular physico-chemical, are implemented, in particular, the adsorption technique. The present study consists in using kaolin in an adsorption process, to treat colored discharges of industrial origin. The tests were carried out on Congo red (RC) and ériochrome black T (NET), they showed a remarkable and clearly pronounced elimination for NET. The influence of the pH of the medium was studied. The study of the isotherms shows that the Langmuir model describes well the process of RC adsorption on kaolin.

Keywords: wastewater, kaolin, adsorption, colored discharges, RC, NET.

ملخص

يعد تلوث المياه من التصريفات الصناعية مشكلة خطيرة في العديد من البلدان. يمكن أن يتسبب هذا التلوث في آثار ضارة على البيئة. للحد من الآثار الضارة لهذه الملوثات، يتم تنفيذ العديد من عمليات معالجة مياه الصرف الصحي، ولا سيما فيزيائي-كيميائي، ولا سيما تقنية الامتزاز. تتكون الدراسة الحالية من استخدام الكاولين في عملية الامتزاز لمعالجة التصريفات الملونة ذات المنشأ الصناعي. تم إجراء الاختبارات على أحمر الكونغو (RC) والأسود الايريوروماتي (NET). وأظهرت استبعادا ملحوظا وواضحا ل NET. تمت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني للوسيط. تظهر دراسة متساوي الحرارة إن نموذج لانجموير يصف بشكل جيد عملية امتصاص RC على الكاولين.

الكلمات المفتاحية : مياه الصرف الصحي، الكاولين، الامتزاز، النفايات الملونة، CR, TEN.

SOMMAIRE

Sommaire

Liste des figures	/
Liste des tableaux	/
Introduction Générale	01
Chapitre I : Partie bibliographique	
I-1. Les colorants	02
I-1-1. Définition d'un colorant	04
I-1-2. Classification des colorants	04
I-1-3. Toxicité et dangers environnementaux des colorants	04
I-1-4. Le rouge Congo	05
I-1-4-1. Historique	05
I-1-4-2. Définition	05
I-1-4-3. Toxicité de rouge Congo	06
I-1-5. Noir ériochrome T (ériochrome black T)	06
I-2. L'adsorption	06
I-2-1. Généralité sur l'adsorption	06
I-2-2. Définition d'adsorption	07
I-2-3. Type d'adsorption	07
I-2-3-1. La physisorption	07
I-2-3-2. La chimisorption	08
I-2-4. Les adsorbants	08
I-3. Le kaolin	08
I-3-1. Formation	09
I-3-1-1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels	09
I-3-1-2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires	09
I-3-2. Les propriétés et les applications du kaolin	09
Chapitre II : Partie expérimentale	

Sommaire

II-1. Matériels et méthodes	12
II-1-1. Préparation des solutions mères de NET et RC	14
II-2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	16
II-3. Adsorption et Isothermes d'adsorption	18
II-3-1. Effet de pH	20
II-3-2. Résultats et discussions	20
II-3-3. Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique	23
II-3-3-1. Modélisation de Langmuir	23
II-3-3-2. Modélisation de Freundlich	26
Conclusion Générale	31
Références Bibliographiques	33 - 34

LISTE DES FIGURES

Liste des Figures

Figure II.1 : Structure de Rouge Congo (formule chimique : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)	12
Figure II.2 : Structure de Noir ériochrome T (formule chimique: $NC_{10}H_4(OH)(NO_2)SO_3Na$)	13
Figure II.3 : Ériochrome black T	14
Figure II.4 : Rouge Congo	14
Figure II.5 : Kaolin utilisé	14
Figure II.6 : Solution mère de NET	15
Figure II.7 : Solution mère de RC	15
Figure II.8 : pH mètre de mesure	15
Figure II.9 : Série des solutions fils de NET	16
Figure II.10 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo	17
Figure II.11 : Courbe d'étalonnage de NET	17
Figure II.12 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur kaolin à 25°C	19
Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de Noir ériochrome T sur kaolin à 25°C	19
Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur kaolin à pH=3 à 25°C	21
Figure II.15 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur kaolin à pH=12 à 25°C	21
Figure II.16 : Isotherme d'adsorption de Noir ériochrome T sur kaolin à pH=3 à 25°C	22

Liste des Figures

Figure II.17 : Isotherme d'adsorption de Noir ériochrome T sur kaolin à pH=12 à 25°C	23
Figure II.18 : Isotherme de Langmuir (RC) à 25°C sur kaolin	23
Figure II.19 : Isotherme de Langmuir (NET) à pH=11 à 25°C sur kaolin	24
Figure II.20 : Isotherme de Langmuir (NET) à 25°C sur kaolin	24
Figure II.21 : Isotherme de Langmuir (NET) à pH=3 à 25°C sur kaolin	25
Figure II.22 : Isotherme de Langmuir (NET) à pH=11 à 25°C sur kaolin	25
Figure II.23 : Isotherme de Freundlich (RC) à 25°C sur kaolin	26
Figure II.24 : Isotherme de Freundlich (RC) à pH=11 à 25°C sur kaolin	27
Figure II.25 : Isotherme de Freundlich (NET) à 25°C sur kaolin	27
Figure II.26 : Isotherme de Freundlich (NET) à pH=3 à 25°C sur kaolin	28
Figure II.27 : Isotherme de Freundlich (NET) à pH=11 à 25°C sur kaolin	28

LISTE DES TABLEAUX

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo	12
Tableau II.2 : Fiche technique de Noir ériochrome T	13
Tableau II.3 : Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de NET et RC	29

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les colorants synthétiques organiques utilisés en industrie textile sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre des colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux.

Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables.

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés.

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, Parmi ceux-ci, les argiles à pouvoir adsorbant élevé, peuvent ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz.

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur l'argile est très prometteuse. Notre étude s'inscrit dans ce même cadre, elle consiste à mettre au point l'élimination de colorants (noir ériochrome T et le rouge congo) par une argile naturelle de type kaolinite

Introduction Générale

à partir de solutions aqueuses.

Ce travail est organisé en deux parties :

Nous commençons tout d'abord par une introduction générale suivi par :

La première partie qui est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants et leurs effets sur l'environnement, généralités sur le phénomène d'adsorption et en fin un aperçu sur le kaolin.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale de l'adsorption de colorants sur le kaolin. L'influence de pH du milieu a été étudiée.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale.

PARTIE I :

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Les colorants :**I-1-1. Définition d'un colorant :**

Un colorant est défini comme étant une entité chimique capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette entité colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. En effet, les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). [I.1]

I-1-2. Classification des colorants :

La classification des colorants la plus utilisée est celle du Color index qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Certains auteurs ont regroupé les colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent (azoïques, anthraquinones, triarylméthanes et phtalocyanines). D'autres ont regroupé les colorants d'après leur technique d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques). [I.2]

I-1-3. Toxicité et dangers environnementaux des colorants :**Cancers :**

Même si la plus part des colorants ne sont pas nocifs, leurs sous-produits en revanche sont bien souvent la cause de maladies car ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et tératogènes comme des amines cancérigènes pour les azoïques.

L'eutrophisation :

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'eau. Ces ions minéraux produits en trop grande quantité peuvent devenir toxiques pour la vie sous-marine et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques entraîne une prolifération anarchique et conduit à la diminution de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les profondeurs des cours d'eau et des eaux stagnantes.

La sous-oxygénation :

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont déversées dans le milieu récepteur via des rejets réguliers, les processus naturels de régulation (l'autoépuration du milieu) ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène « le professeur en chimie de l'environnement Stanley E. Manahan de l'université du Missouri estime que la dégradation

de 7 à 8mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans 1L d'eau».

La couleur, turbidité et odeurs :

L'accumulation des MO dans les cours d'eau engendre de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs indésirables et coloration anormales. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 6-10g /L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants sont des obstacles pour la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

La bioaccumulation :

Certaines substances ne pouvant pas être dégradées comme par l'effet de micro-organismes restent présentes dans le milieu où elles se trouvent et sont donc récalcitrantes. Elles peuvent par conséquent entraîner une dispersion potentiellement nocive pour les êtres peuplant la zone. [I.3]

I-1-4. Le rouge Congo:

I-1-4-1. Historique:

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleuissait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année-là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important. [I.4]

I-1-4-2. Définition :

Le Rouge Congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le rouge Congo est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH. Il n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité. [I.5]

I-1-4-3. Toxicité de rouge Congo :

- Provoque des brûlures.
- par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, lavé immédiatement et abondamment.
- Par contact avec la peau.
- Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment.
- En solution à faible dose, comme c'est le cas dans les préparations, c'est simplement une irritation de la peau et des yeux : laver abondamment à l'eau claire Le rouge Congo est un puissant colorant des fibres textiles. [I.6]

I-1-5. Noir ériochrome T (ériochrome black T)

Le noir ériochrome T (NET) est un composé azoïque, cancérigène par nature. Il est principalement utilisé comme indicateur dans les titrages complexométriques pour la détermination de la dureté totale de l'eau due à des éléments comme le calcium, le zinc, le magnésium et d'autres ions métalliques, est un colorant synthétique largement utilisé dans l'industrie textile, dont la dégradation biologique est difficile. [I.7]

I-2. L'adsorption :**I-2-1. Généralité sur l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène de surface qui est observé lorsque les molécules d'un fluide (adsorbat) entrent en contact avec une phase solide (adsorbant). Les interactions entre les deux éléments provoquent une « fixation » des molécules sur la surface du solide et l'apparition d'une phase plus dense dénommée phase adsorbée. En fonction de la nature de ces interactions le phénomène d'adsorption est identifié comme physisorption ou chimisorption. Cette dernière est irréversible et est caractérisée par des potentiels d'interaction élevés, ce qui entraîne des chaleurs d'adsorption de l'ordre des énergies des liaisons chimiques. L'adsorption physique ou physisorption est réversible et est accompagnée de chaleurs d'adsorption plus faibles. Durant le phénomène d'adsorption, la variation d'entropie de l'adsorbat est forcément négative puisque la phase adsorbée (plus dense) est plus ordonnée que la phase gaz du fait de la perte d'au moins un degré de liberté de translation. D'autre part, il est raisonnable d'assumer que l'entropie de

l'adsorbant reste constante ou n'augmente pas plus que l'entropie de l'adsorbat. Puisque l'adsorption est un phénomène spontané, l'énergie libre de Gibbs est aussi négative. De ce fait, l'enthalpie d'adsorption ou la variation d'enthalpie entre la phase gaz et la phase adsorbée est négative et le phénomène d'adsorption est exothermique. Comme tout phénomène exothermique, il est favorisé par une diminution de la température et une augmentation de la pression. [I.8]

I-2-2. Définition d'adsorption:

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

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de Concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol) On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant).
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- ❖ De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases.

I-2-3. Type d'adsorption :

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

I-2-3-1.La physisorption :

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ❖ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ❖ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ❖ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- ❖ Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température. [I.9]

I-2-3-2. La chimisorption :

Implique la formation d'une liaison chimique entre l'espèce adsorbée et les atomes superficiels du solide. C'est une véritable réaction chimique. L'existence d'une telle réaction impose des conditions de localisation de l'adsorption à l'endroit où la formation de la liaison est la plus favorable. Dans la chimisorption, l'énergie de liaison est plus forte et le processus est moins réversible et parfois même irréversible. [I.10]

I-2-4. Les adsorbants:

Les adsorbants sont des solides poreux qui possèdent un volume poreux et une surface interne Très élevés où les molécules de gaz sont adsorbées. Ils peuvent être classifiés en fonction de leur taille de pore (t_p) d'après la classification donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- Microporeux : $t_p < 2 \text{ nm}$
- Mésoporeux : $2 \text{ nm} < t_p < 50 \text{ nm}$
- Macroporeux : $t_p > 50 \text{ nm}$

Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement : la surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant), le volume poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant) et la distribution en taille de pores (tailles de pore présentes dans la structure). Parmi toutes les techniques de caractérisation des adsorbants, la porosimétrie gaz permet de déterminer les tailles de pores pour l'intervalle le plus large (depuis 0,35 nm jusqu'à plus de 100 nm). [I.11]

I-3. Le kaolin :

Cette roche argileuse tire son nom du site chinois kao-Ling, où elle fut découverte. Son nom est dérivé du terme chinois "gao ling" traduit par "hautes collines". On appelle la roche kaolin et la minérale argileuse kaolinite. Cette argile blanche, douce, friable, réfractaire, contient autant d'aluminium que de silice. Riche en silice et peu concentrée en sels minéraux, elle est utilisée pour la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est une des rares argiles inerte chimiquement. Cette caractéristique en fait un composant idéal pour le papier, en tant que liant dans les peintures, dans les plastiques, ainsi que dans les médicaments. [I.12]

I-3-1. Formation :**I-3-1-1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels :**

- La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.
- Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite.

I-3-1-2. Les kaolins secondaires ou sédimentaires :

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils sont mélangés alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

- ✓ en eau douce :

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau, ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

- ✓ en eau de mer :

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.) [I.13]

I-3-2. Les propriétés et les applications du kaolin :

Il est utilisé pour la fabrication de porcelaine et de céramique. C'est une des rares argiles inerte chimiquement. Cette caractéristique en fait un composant idéal pour le papier, en tant que liant dans les peintures, dans les plastiques, ainsi que dans les médicaments riches polymères exploitent ses propriétés, à savoir une nuance blanche, la résistance au feu, la plasticité, l'inertie chimique, une faible abrasion et une faible conductivité thermique et électrique. Le kaolin

contenu dans les peintures est utilisé sous sa forme naturelle ou calcinée. Il est utilisé dans les couches de fond à base de résines de solvant synthétiques et dans les peintures en phase aqueuse. Le kaolin est également exploité en tant qu'additif empêchant la formation de pigments. La forme lamellaire des particules de kaolin améliore la résistance du revêtement. Les particules de plus grand diamètre présentent de meilleures propriétés abrasives et une meilleure résistance à l'abrasion dans les peintures, alors qu'elles ne réduisent pas substantiellement la blancheur du produit. La granularité plus fine du kaolin améliore l'opacité, la blancheur, la viscosité et la thixotropie des peintures. Certains types de kaolin qui répondent aux exigences de taille peuvent partiellement remplacer le TiO_2 et maintenir simultanément le pouvoir couvrant requis du revêtement [I.14]

PARTIE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

Partie Expérimentale

Le but de notre travail est l'étude de l'adsorption de deux colorants (noir ériochrome T, et le rouge Congo) à partir d'une solution aqueuse par un kaolin d'origine algérien, l'adsorption des deux colorants a été étudié à 25°C, dans différents milieu pH naturel, pH acide et pH basique. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées selon Langmuir et Freundlich.

II-1. Matériels et méthodes:

Le kaolin utilisé dans ce travail provient de la région de Guelma, les colorants utilisés sont le noir ériochrome T noté (NET) et le rouge Congo noté (RC) leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans les tableaux (II-1 et II-2).

• Structure du Rouge Congo :

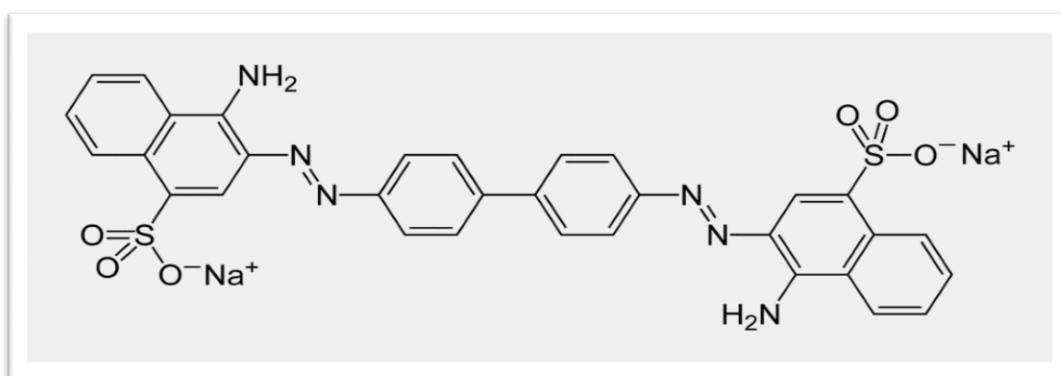


Figure II.1 : Structure de Rouge Congo (formule chimique : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)

Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
λ max	500 nm

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo [I.15]

• Structure du Noir ériochrome T :

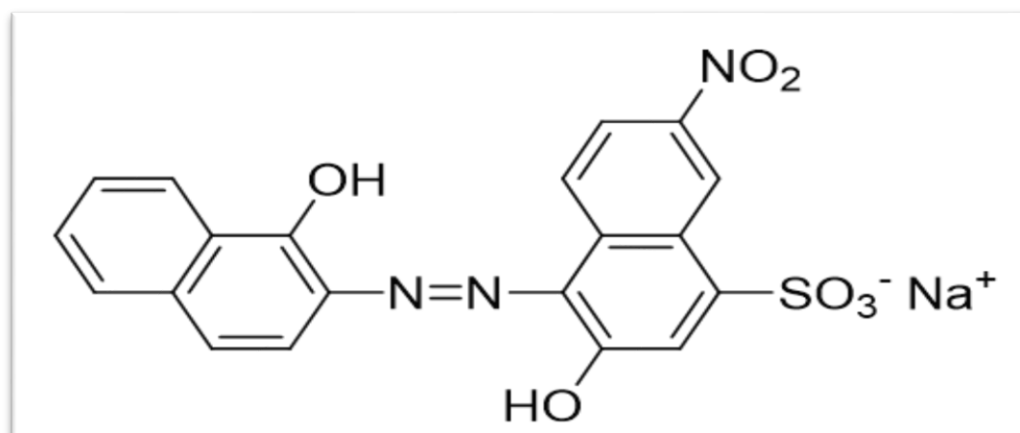


Figure II.2 : Structure du Noir ériochrome T (formule chimique: $\text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$)

Nomenclature	(UIPAC) sodium;3-hydroxy-4-[(1-hydroxy naphthalen-2-yl) diazenyl]-7-nitro naphthalene-1-sulfonate
Apparence	poudre rouge foncé / marron
Classe	Colorant mono-azoïque
Formule brute	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}$
pKa	pKa1 = 6,2 pKa2 = 11,6 à 25°C
Masse molaire	461,38 g/mol
Couleur	Une solution aqueuse :- Rouge pâle si pH < 6 - Bleue à pH = 7 à 11 - Orange à pH > 12
Analyse élémentaire	C 52,06 %, H 2,62 %, N 9,11 %, Na 4,98 %, O 24,27 %, S 6,95 %
Application	Teindre : la soie, la laine et le nylon
Groupe chimique	Indicateurs, teintures, taches
Sécurité et dangers	Sévère irritation des yeux. Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Tableau II.2 : Fiche technique du Noir ériochrome T [I.16]



Figure II.3 : Ériochrome black T



Figure II.4 : Rouge Congo



Figure II.5 : Kaolin utilisé

II-1-1. Préparation des solutions mères de NET et RC :

On dissout 0.05 g de colorant dans 1000 mL d'eau distillée. Les valeurs du pH mesurées des solutions sont 6.77 et 7.66 successivement pour le NET et RC.

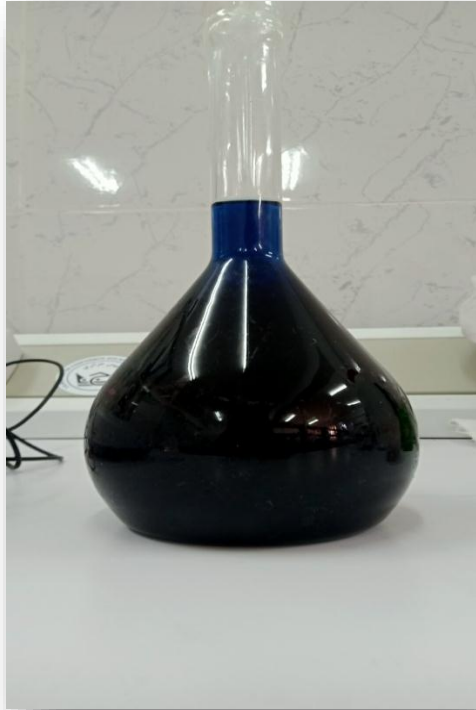


Figure II.6 : Solution mère de NET

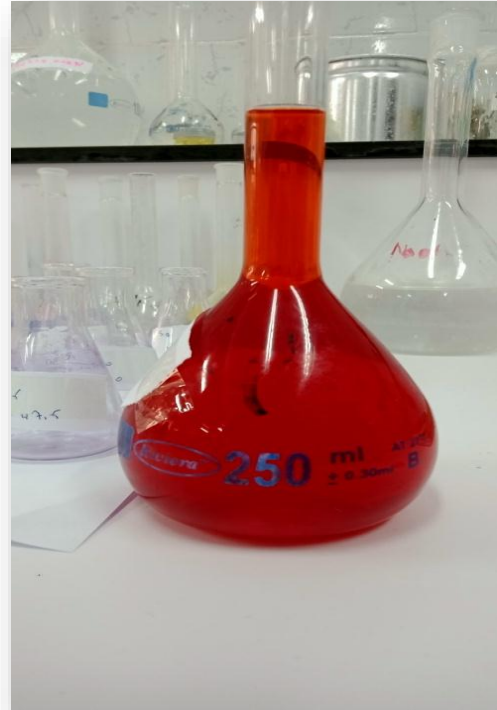


Figure II.7 : Solution mère de RC



Figure II.8 : pH mètre de mesure

II-2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

A partir de la solution mère de colorant, nous avons préparé les solutions filles de différentes concentrations. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 527 nm pour le NET et 541 nm pour le RC, Le témoin est l'eau permutée.

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé les courbes d'étalonnage (**La figure II.10, II.11**)

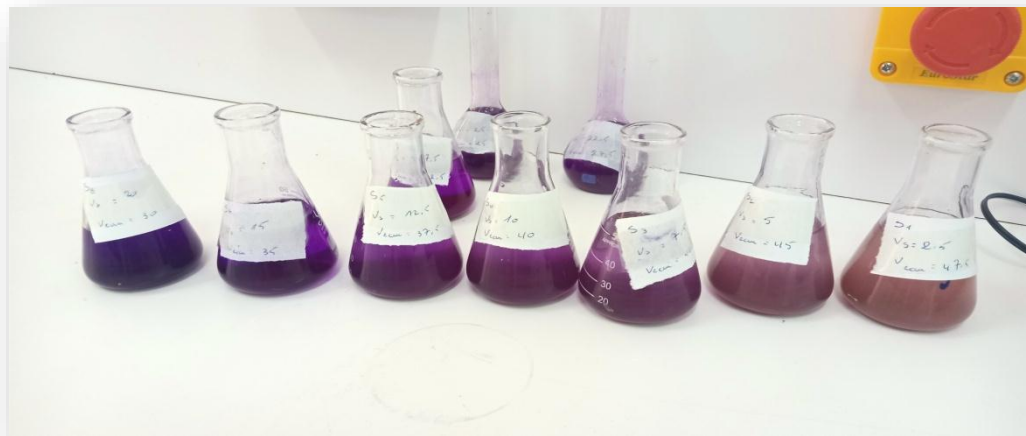


Figure II.9 : Série des solutions fils de NET

Les équations des droites (**La figure II.10, II.11**) donnant l'absorbance en fonction de la concentration donne les valeurs 0,996 et 0,999 des coefficients de corrélation R^2 de RC et NET respectivement. Ces valeurs très proches de l'unité sont considérées comme un bon ajustement linéaire. A partir des courbes d'étalonnage nous déterminerons les concentrations des colorants adsorbés à l'équilibre.

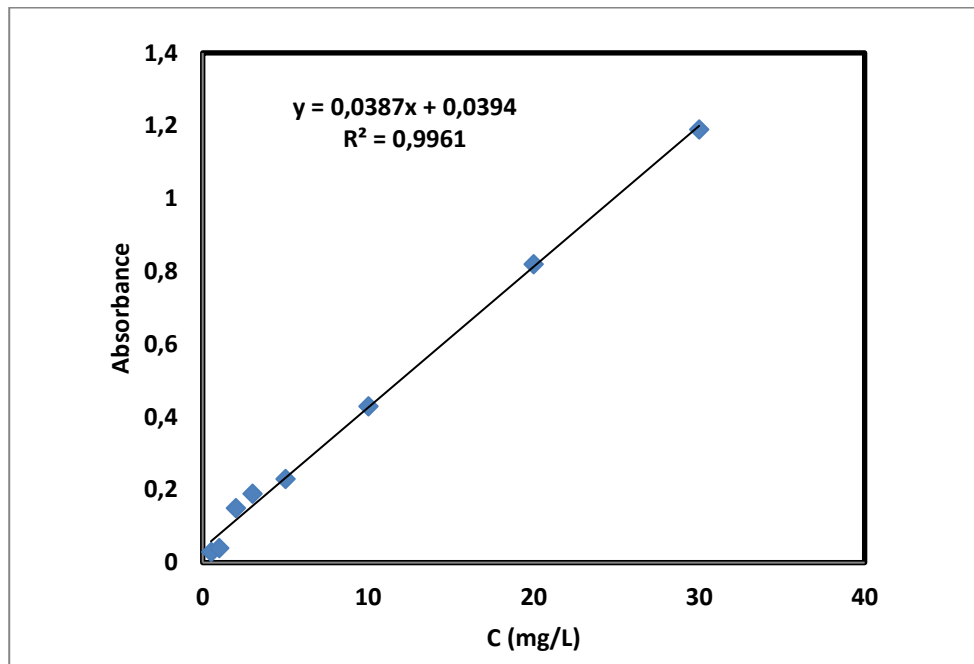


Figure II.10 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo

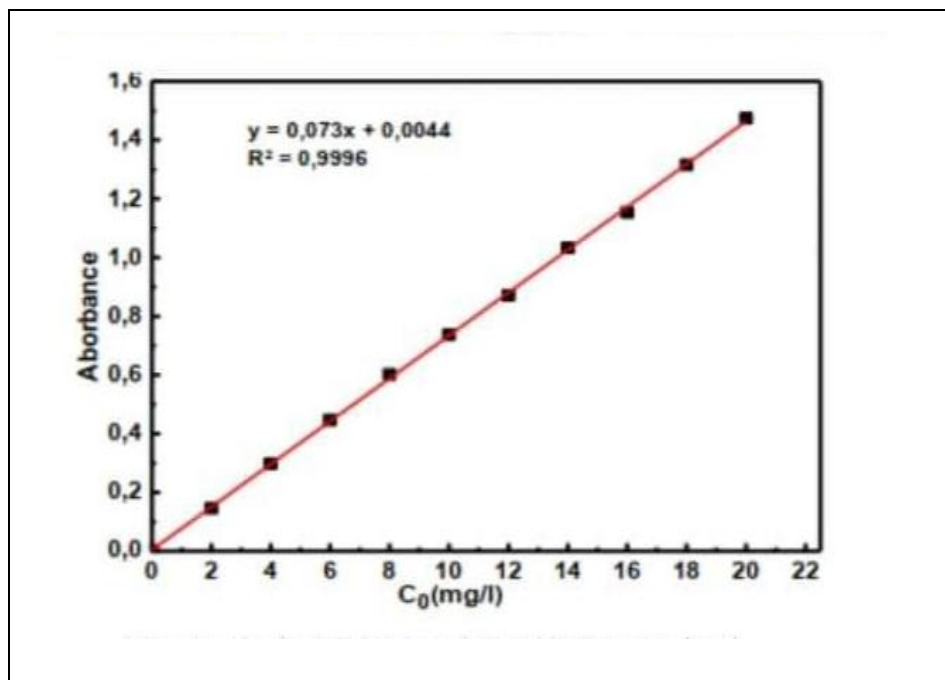


Figure II.11 : Courbe d'étalonnage de NET

II-3. Adsorption et Isothermes d'adsorption :

Les expériences d'adsorption consistent dans un premier temps à introduire pour une série de concentrations variant de 0.005 mg.L⁻¹ à 0.5mg.L⁻¹ une masse de 0.3g de kaolin. Le mélange est par la suite agité pendant une heure.

Après agitation le surnageant est séparé de kaolin par centrifugation pendant 15 minutes, est dosé par la suite par spectroscopie U-V aux longueurs d'ondes $\lambda=527\text{nm}$ et $\lambda=541\text{nm}$ successivement pour NET et RC.

La quantité adsorbée est calculée par la méthode des restes :

$$q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où :

C₀, C_e : concentration initiale et d'équilibre de colorant en [mg/L].

q_{ads} : quantité adsorbée en [mg/g].

V : volume de la solution de colorant en [L].

m : masse de kaolin en [g].

Le tracé de **q_{ads}= f(C_e)** représente l'isotherme d'adsorption.

Le pH des solutions est varié par les solutions de HCl et NaOH.

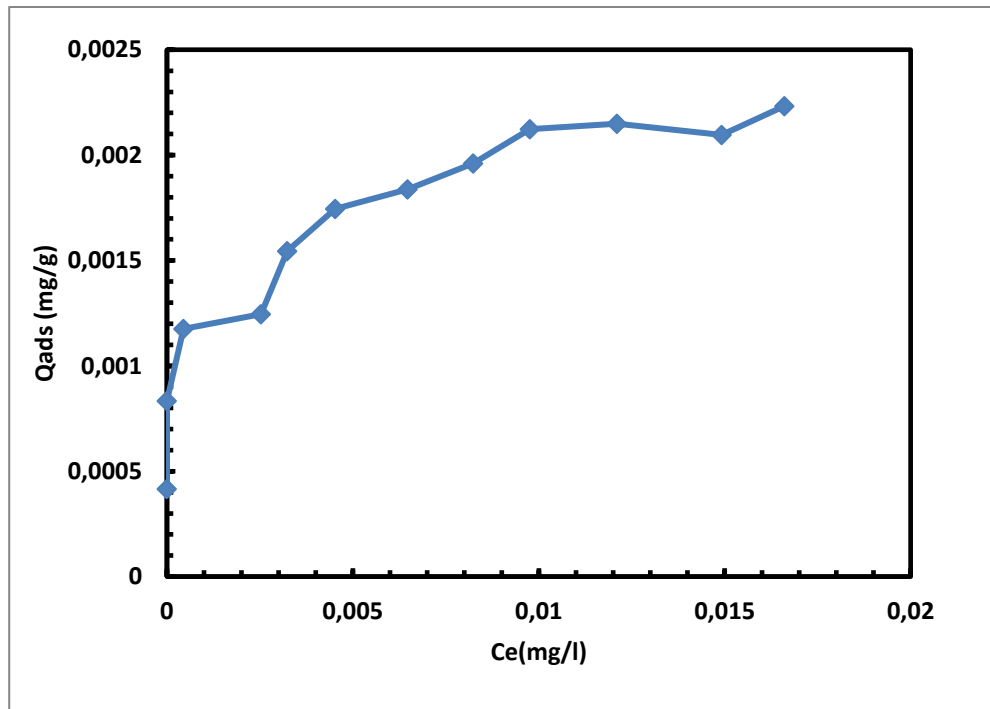


Figure II.12 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur kaolin à 25°C

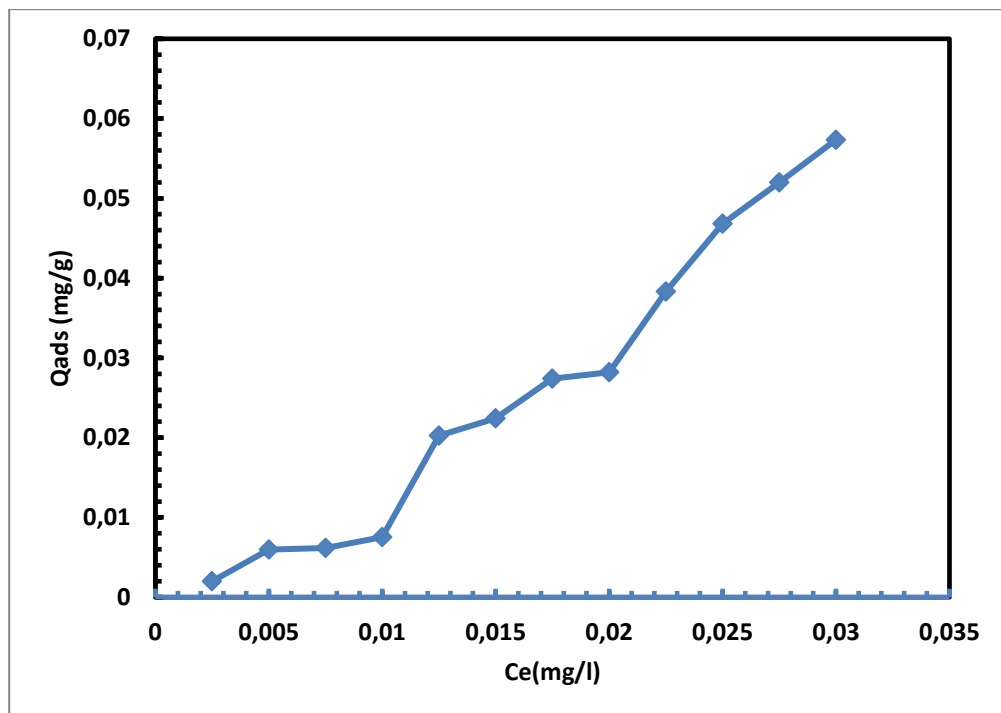


Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de Noir ériochrome T sur kaolin à 25°C

L'isotherme d'adsorption de RC à 25°C (**La figure II.12**) est de type I de Langmuir, elle révèle une forte adsorption de RC, la quantité adsorbée augmente rapidement et fortement pour atteindre une valeur maximale égale à 0.0024 mg/g.

En ce qui concerne l'adsorption de NET (**La figure II.13**) présente une adsorption en multicouches qui ne cesse d'augmenter, la quantité maximale d'adsorption est de 0.06 mg/g. Nous constatons que l'adsorption de NET sur le kaolin est meilleure que celle de RC.

Ces adsorptions résultent en premier lieu des interactions électrostatiques entre les molécules de RC et NET et les sites actifs trouvés à la surface de kaolin.

II-3-1. Effet de pH :

Le pH d'une solution est un paramètre important à ne pas négliger au cours de l'étude des phénomènes d'adsorption, car sa valeur influe considérablement sur les équilibres chimiques. Le pH peut même modifier la nature de la surface de l'adsorbant et la rendre plus ou moins actif vis-à-vis de colorant. [II.17].

Dans notre étude nous avons choisi de travailler dans un milieu acide à pH : 3, et un milieu basique à pH : 12.

II-3-2. Résultats et discussions :

Les isothermes d'adsorption de RC à pH 3 et 12 à 25°C (**Les figures II.14, II.15**) révèlent la présence de deux plateaux d'adsorption en fonction de la concentration, cette adsorption est forte dans le premier plateau ensuite augmente pour atteindre un taux d'adsorption de 0.0024 mg/L et 0.002 mg/L à pH 3 et 12 successivement.

Le mécanisme d'adsorption de NET est différent de celui de RC, nous constatons que pour les pH 3 et 12 (**Les figures II.16, II.17**) l'adsorption se fait en multicouches, elle est nettement meilleure en milieu basique soit 0.057 mg/L presque le double de la quantité adsorbée du NET en milieu acide.

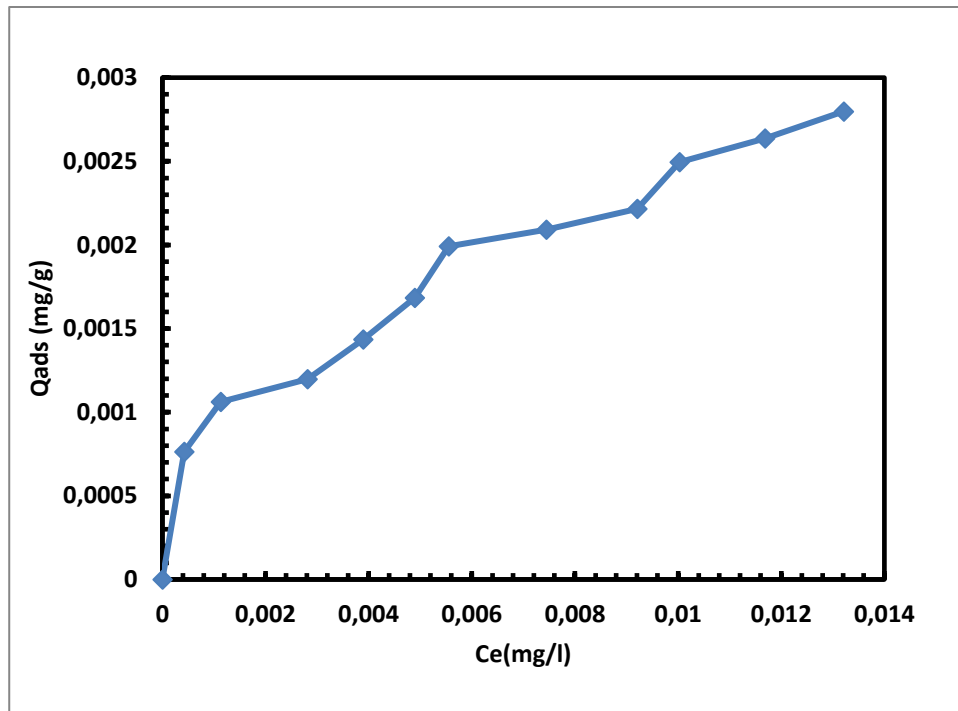


Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur kaolin à pH=3 à 25°C

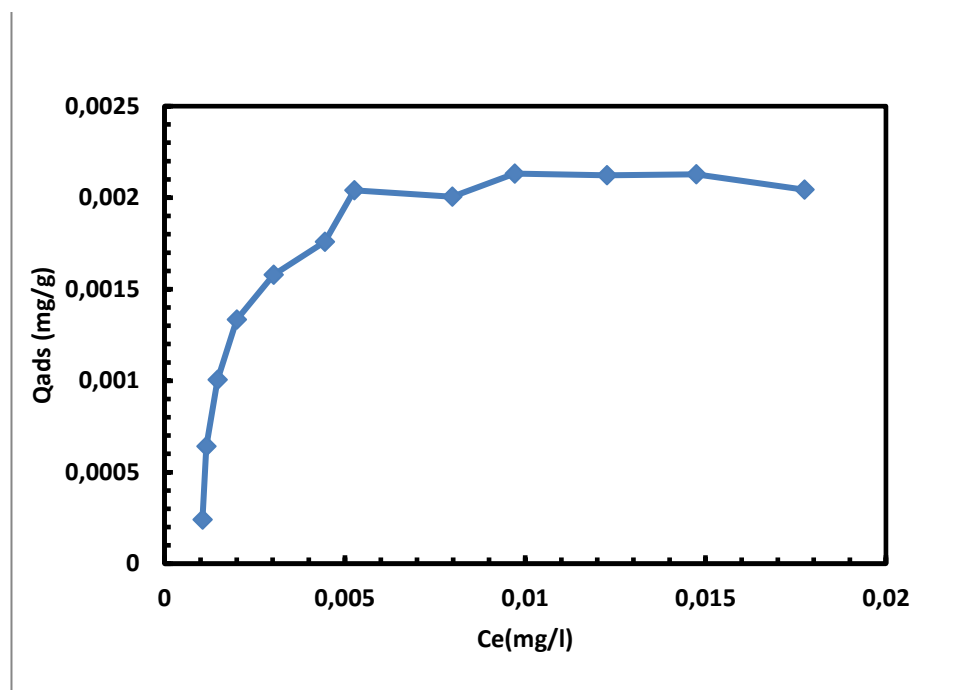


Figure II.15 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur kaolin à pH=12 à 25°C

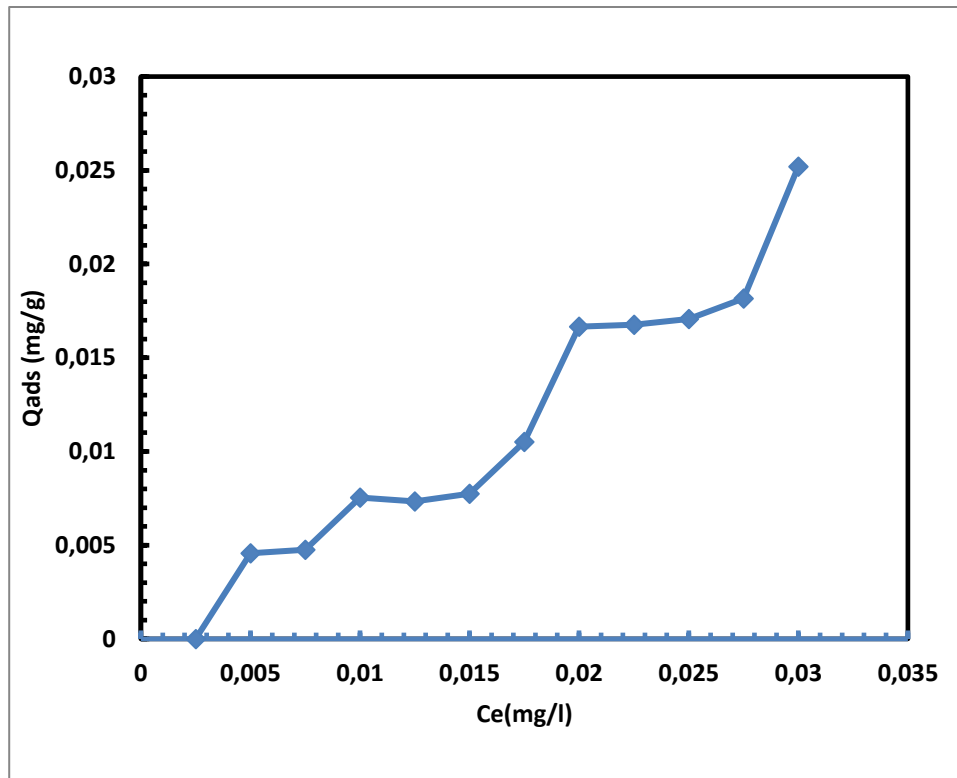


Figure II.16 : Isotherme d'adsorption de Noir ériochrome T sur kaolin à pH=3 à 25°C

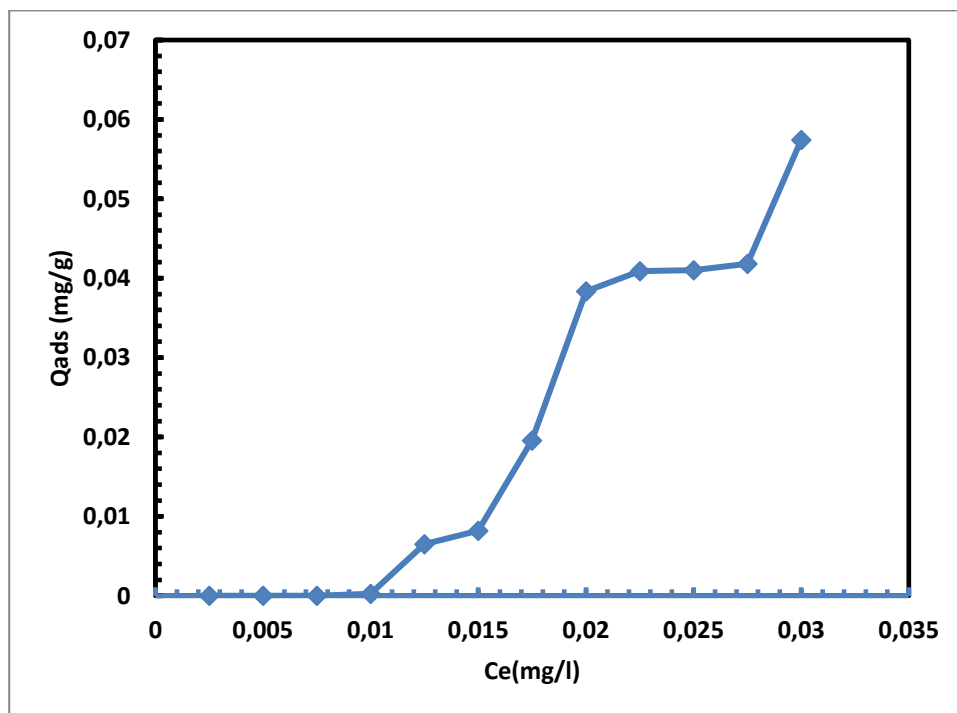


Figure II.17 : Isotherme d'adsorption de Noir ériochrome T sur kaolin à pH=12 à 25°C

II-3-3. Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d'adsorption de Langmuir, et Freundlich, qui permettent par régression linéaires d'obtenir les valeurs des constantes (Q_m , K_L , $1/n$, K_F), afin de mieux interpréter les résultats d'adsorption obtenus.

II-3-3-1. Modélisation de Langmuir :

L'équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$1/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L \cdot C_e + 1/Q_m$$

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimé en (mg/g)

Q_m ou q_{max} : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir

Les isothermes de Langmuir tracées (Les figures II.18, II.19, II.20, II.21, II.22) ont permis d'obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes K_L , et Q_m (tableau II.3).

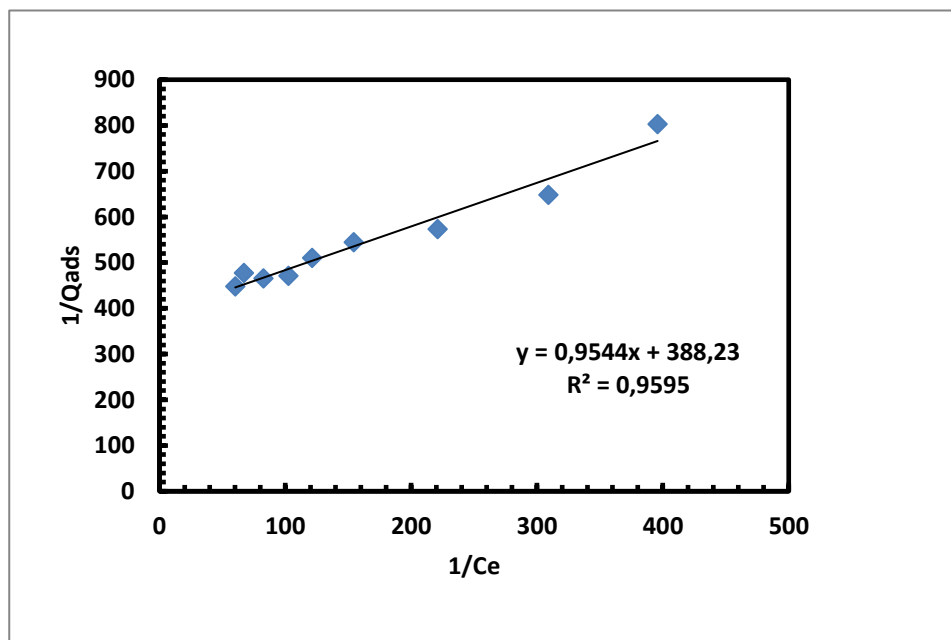


Figure II.18 : Isotherme de Langmuir (RC) à 25°C sur kaolin

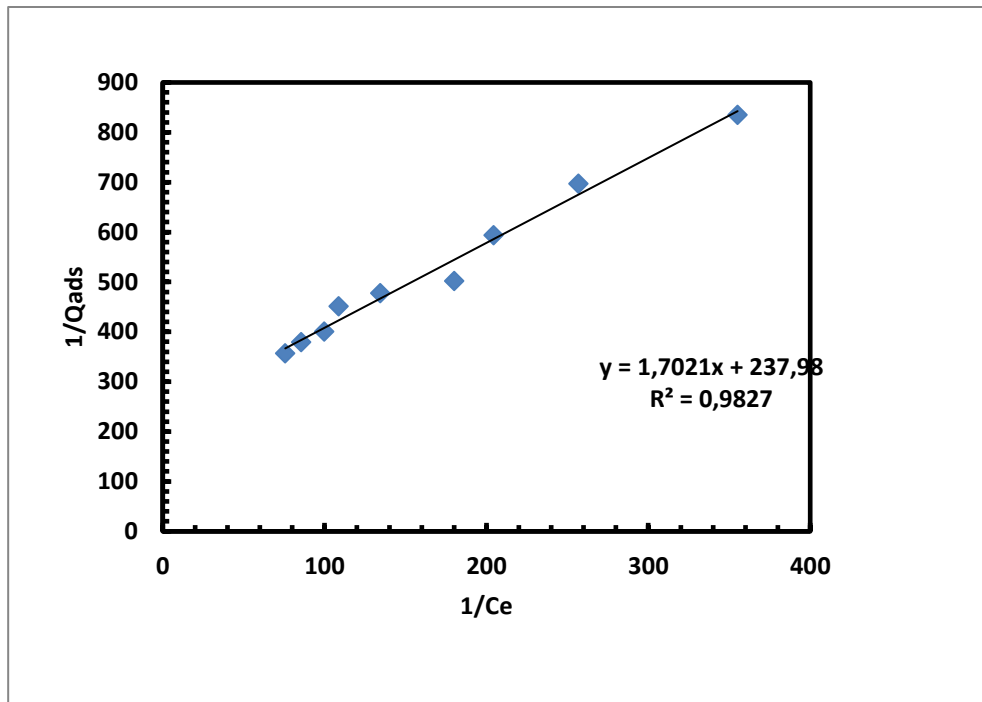


Figure II.19 : Isotherme de Langmuir (RC) à pH=11 à 25°C sur kaolin

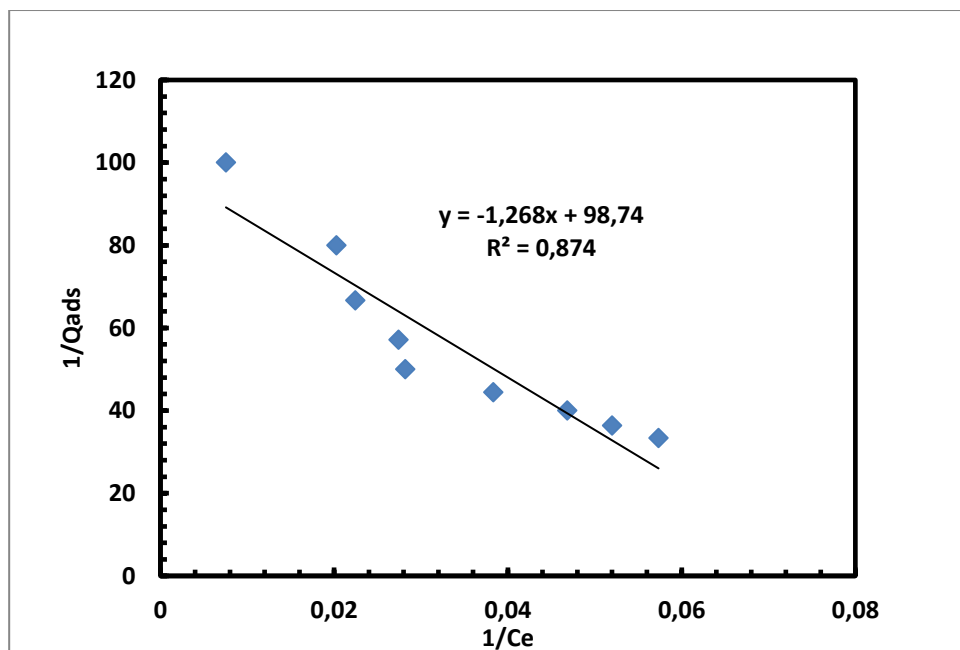


Figure II.20 : Isotherme de Langmuir (NET) à 25°C sur kaolin

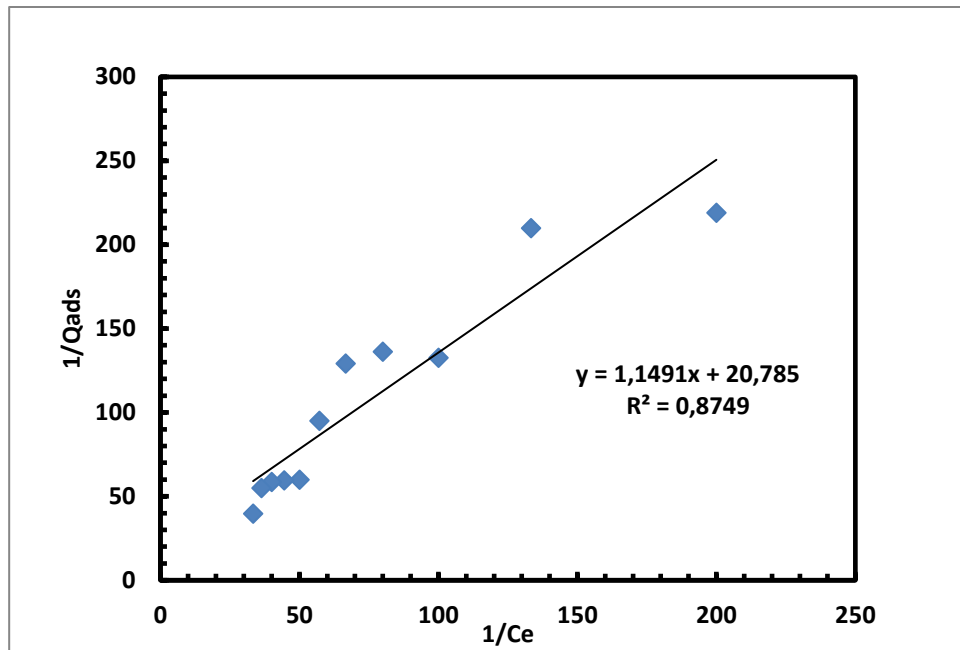


Figure II.21 : Isotherme de Langmuir (NET) à pH=3 à 25°C sur kaolin

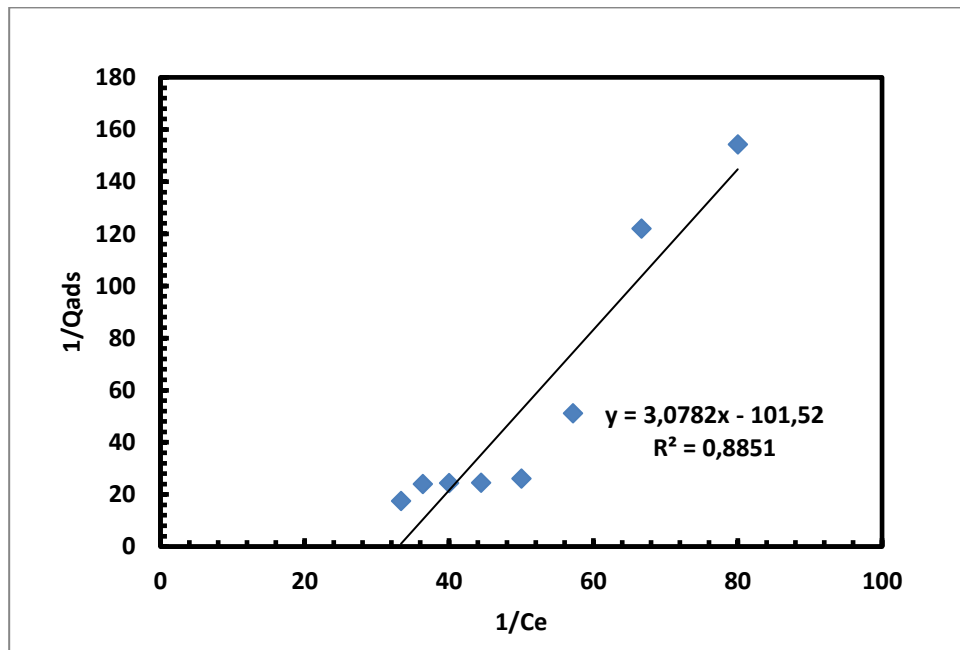


Figure II.22 : Isotherme de Langmuir (NET) à pH=11 à 25°C sur kaolin

II-3-3-2. Modélisation de Freundlich :

$$\ln Q_{\text{ads}} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et n .

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide.

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

Les isothermes de Freundlich représentées sur (Les figures II.23, II.24, II.25, II.26, II.27) ont permis d'obtenir, les valeurs des constantes K_F , et $1/n$, regroupées dans le tableau (II.13).

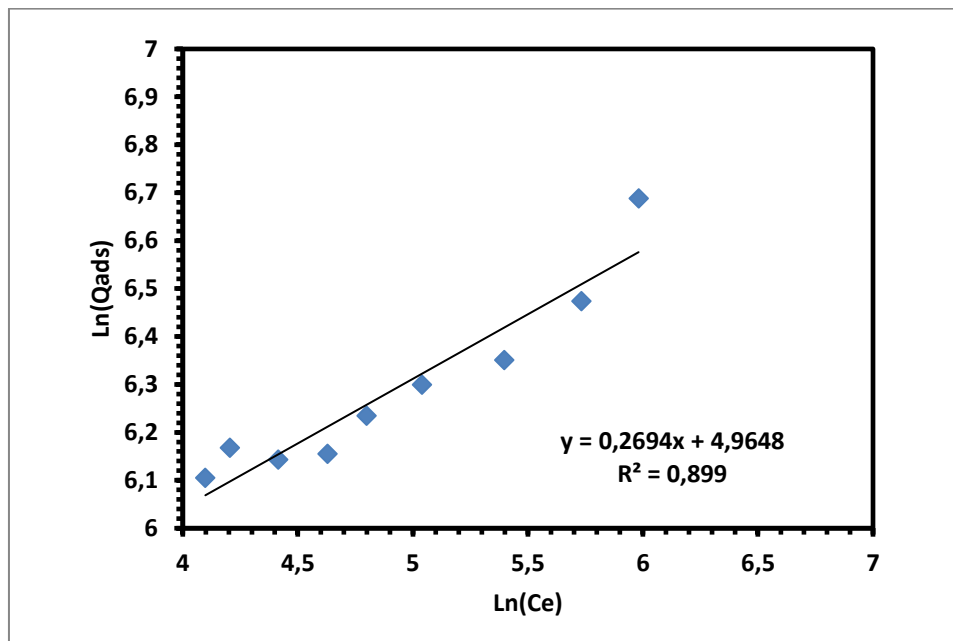


Figure II.23 : Isotherme de Freundlich (RC) à 25°C sur kaolin

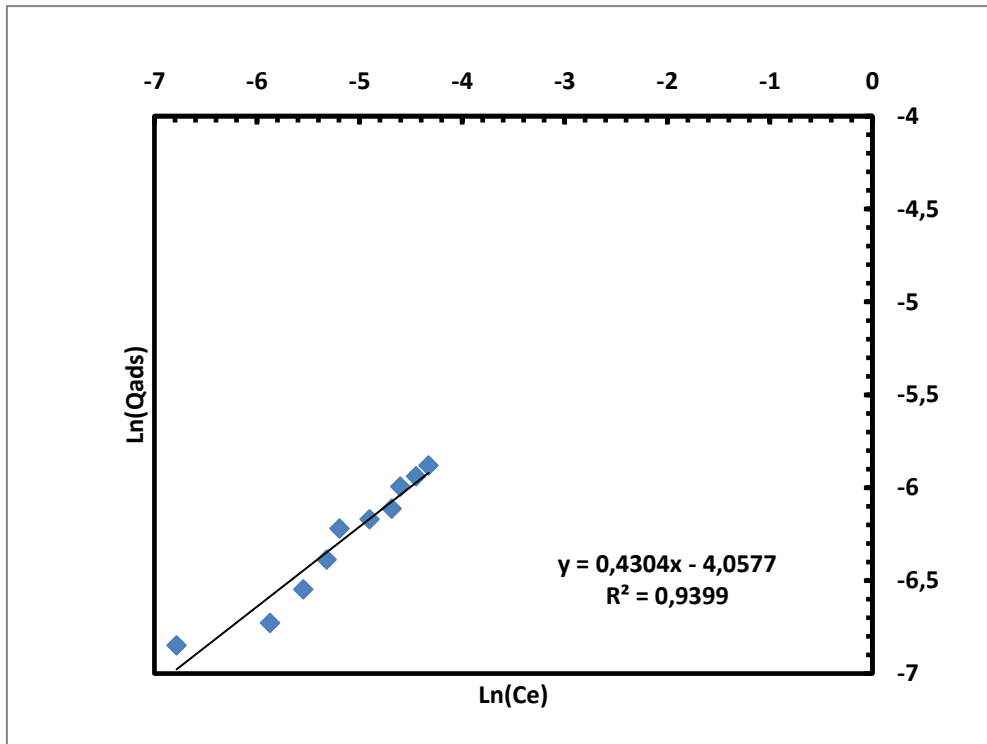


Figure II.24 : Isotherme de Freundlich (RC) à pH=11 à 25°C sur kaolin

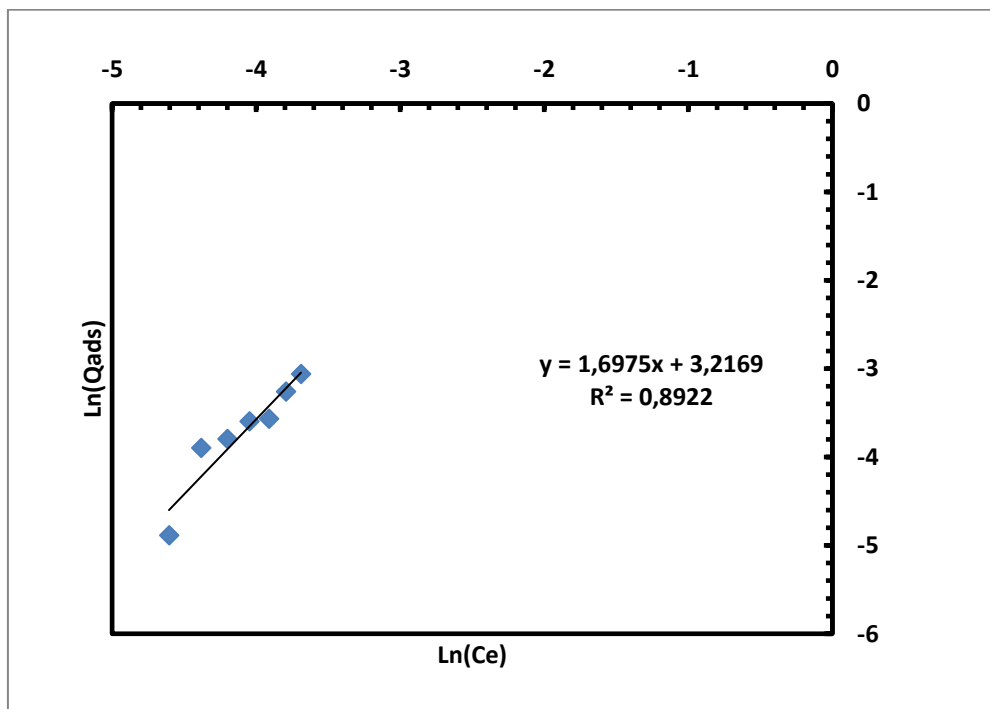


Figure II.25 : Isotherme de Freundlich (NET) à 25°C sur kaolin

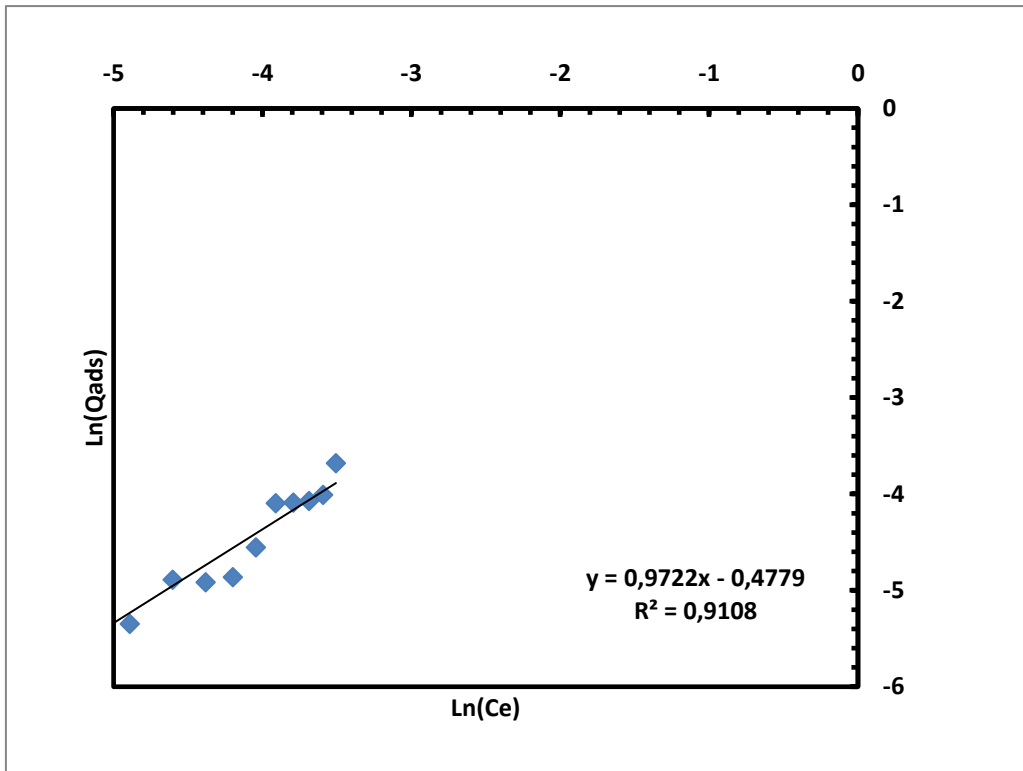


Figure II.26 : Isotherme de Freundlich (NET) à pH=3 à 25°C sur kaolin

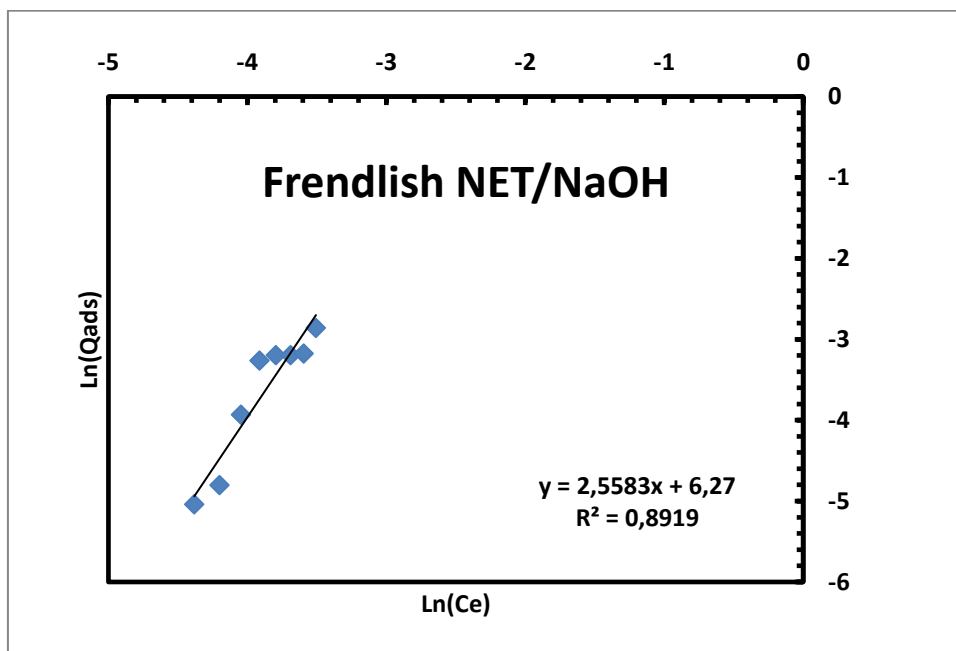


Figure II.27 : Isotherme de Freundlich (NET) à pH=11 à 25°C sur kaolin

		Langmuir		Freundlich	
		K_L	q_m	n	k_f
RC	pH naturel	419.2872	0.0025	3.7174	13.4935
	pH=3	245.235	0.005	2.325	12.45
	pH=11	645.9948	0.0036	2.3255	11.0280
NET	pH naturel	78.0835	0.0101	0.5892	8.7419
	pH=3	18.0940	0.0481	0.0288	1.2966
	pH=11	33.1516	0.0098	0.3909	17.0436

Tableau II.3 : Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de NET et RC

Les valeurs de la constante $1/n$, de Freundlich, sont toutes inférieures à l'unité ($1/n < 1$) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes. Ces valeurs indiquent généralement que les molécules de RC ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

Contrairement à l'adsorption de NET qui augmente au fur et à mesure que l'adsorption augmente.

A noter aussi que les capacités maximales d'adsorption q_{max} calculées selon le modèle de Langmuir indique que seule l'adsorption de RC obéit à Langmuir.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour objectif d'étudier l'adsorption sur kaolin local l'adsorption de colorants (NET et RC). Ainsi les résultats expérimentaux obtenus dans cet axe, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'adsorption dans le processus d'élimination du colorant qui s'est caractérisé visuellement par une décoloration. L'effet de pH, a été étudié.

La capacité d'adsorption de kaolin a été étudiée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich.

Dans la présente étude de l'adsorption de NET et RC sur le kaolin, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption de NET est nettement meilleure que celle de RC et dépend du pH du milieu.
- L'adsorption en milieu acide (pH :3) est meilleure qu'en milieu basique (pH :12).
- L'adsorption de RC se fait en monocouche contrairement à l'adsorption de NET qui se fait en multicouches.
- Les isothermes d'adsorption de RC sur kaolin sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [I.1] Gouarir Borhane, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques en milieu aqueux, p3, Université constantine1.
- [I.2] Laouici Amani, Boumaza Leila, Contribution à l'étude de l'adsorption et la photodégradation solaire de deux colorants cationiques, p4, Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, 2021.
- [I.3] Raouf Djebar, Etude de la décoloration du (BM) en milieu hétérogène et homogène, p8, 9, Université Badji Mokhtar Annaba, 2019.
- [I.4] Khaoula Sehailia, Fatma Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, p11, Université Kasdi Merbah Ouargia, 2019.
- [I.5] Ben Messaoud Nour El Houda, Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation, p28, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [I.6] Ben Messaoud Nour El Houda, Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation, p12, Université Mohamed khider Biskra, J 2019.
- [I.7] Hayam Azi, Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), p28, Université Ahmed Draia Adrar, 2021.
- [I.8] Alejandro Orsikowsky Sanchez, Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux appliques a la séparation de gaz : Caractérisation, modélisation et méthodologie de sélection, p11, Ecole doctorale : Sciences Exactes et leurs applications (ED211), 2019.
- [I.9] Medekhel Abdallah, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, p11, 12, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, 2016.
- [I.10] Imene Chaabna. Etude de l'Elimination des ions Cr(VI) par des Procédés Physico-chimiques Application aux Eaux de Chromage, P5, Université des frères Mentouri Constantine, 2017.
- [I.11] Alejandro Orsikowsky Sanchez, Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux appliques a la séparation de gaz : Caractérisation, modélisation et méthodologie de sélection, p11, L'université de pau et des pays de l'adour, 2019.
- [I.12] Hernot François. L'argile, son utilisation a l'officine, p53, université Angers, 2016.

Références Bibliographiques

[I.13] Belamri Zehira, Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2. P17, 18, Université Mentouri Constantine, 2008.

[I.14] Meziani Amina Et Dir Besma, Evaluation de l'effet anti-corrosif d'un film de matériau nanoporeux porté sur une surface métallique, P10, Université L'arbi Ben Mhidi Oum El Bouaghi, 2019.

[II.15] Ben Messaoud Nour El Houda, Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation, p12, Université Mohamed khider Biskra, 2019.

[II.16] Nacer Boudouaia, Modification, Caractérisation et valorisation d'un matériau d'origine naturelle le chitosane pour la dépollution des eaux, p53, Université Djillali Liabes, 2019/2020.

[II.17] Haneche Ammar, Evaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale, p17, Université Larbi Ben M'hidi, 2016/2017.