

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun –Tiaret-

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine: "Sciences de la Nature et de la Vie"

Filière : "Sciences biologiques"

Spécialité: "Microbiologie Appliquée à l'Environnement "

Thème

**Adsorption du bleu de méthylène par la vase modifiée
chimiquement de barrage CHAURFA**

Présenté et soutenu publiquement par :

M^{elle}-FRIKECHE Kheira

M^{elle}- GACEM Nacéra

M^{elle}-MEKADEM Saadia

JURY:

-Président: Mr. SASSI

-Promoteur: Mr. KADI S.

Année universitaire: 2015 -2016

Remercîments

Avant tout nous remercions «ALLAH» maitre de l'univers sans qui n'aurions jamais pu confectionner ce travail, et notre grand salut sur le premier éducateur notre prophète « MOHAMED ».

*Nous tenons à remercier en premier lieu notre encadreur **M.KADI SAMIR** qui par son suivi, ces précieux conseils on a pu réalisée ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent aussi à **M.SASSI** qui a voulu examiner ce document.*

Nous remercions l'ensemble du personnel de laboratoire de l'université d'Ibn khaldoun et surtout laboratoire de TA.

En fin n'oublierons pas de remercier tous ceux qui ont partagé avec nous les moments difficiles de la réalisation de ce modeste travail et ceux qui nous ont souhaité bon courage.

Merci.

Dédicace

*A celle qui sacrifia tout ce qu'elle a de cher pour me prodiguer une éducation ,
un soutien, une assistance et un encouragement pour enfin devenir ce qui je suis
maintenant*

~ Ma chère mère~

*A celui qui m'a toujours soutenu moralement et matériellement au cours de mes
études ; à qui j'ai éprouvé un profond respect*

~ Mon adorable père~

A mes sœurs : Bakhta, Naima, Karima et Sarah

A mon frère : Mohamed

A mes très chères amies : Khadidja, zakia, soade, Nacira , Naima.

A tous la promotion de master 2 Microbiologie appliquée à environnement

KHEIRA.



Dédicace

*Avant tout l'éloge à dieu tout puissant pour tout ce qu'il m'a donné
et Accorder la force, le courage et la santé à fin de pouvoir accomplir ce
travail.*

Je dédie ce mémoire À :

*Celui que je suis le fruit de ces efforts, symbole De bonté, d'affection, de
Sagesse et de fierté, mon exemple dans la vie, mon père.*

*Ma source de tendresse, à la femme la plus patiente, ma très chère mère
ainsi*

*Qu'a l'être idéal, et pour tout leur sacrifices, d'être à coté de mois tout
le temps, Et pour leur prière.*

A mes chères sœurs Halima, Fatima et Louiza.

A mes chères frères Abed Alkader, Mokhtar, Benaissa et Belkacem.

A tous qui m'ont encouragé lors de ma préparation

*A mes meilleurs amies: Hassnia, Fatiha, sara, khadhra, fatima et
khadijda. Et à mes collègues Naima et kheira.*

*A tous la promotion de master 2 Microbiologie appliquée à
environnement.*

A tous qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A tous ceux que j'aime.....



Nacera

Dédicace

C'est avec une profonde gratitude que je dédie ce modeste travail à mes très chers parents que dieu tout puissant leur accorde santé et bonheur.

A mes chères frères Saad, Lakhdar, Abdou, Amine, Abdelkader, Ahmed.

A mes chères sœurs Ranou, Fatma, Zolikhha, Zohra, Foziya. et à tous les membres de la famille.

A mes amies, qui ont été présente toute au long de Cette année et qui m'ont soutenu de façon Hilarante : Mokhtaria, Fatiha, Zolikhha, Amina, Khadija, Shara, Horia.

A Nacéra et kheira mes trinômes qui j'ai élaboré ce travail.

A tous la promotion de master 2 Microbiologie appliquée à environnement.

Saadia



Liste des abréviations

Abs : Absorbance.

BM : Bleu de méthylène.

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.l^{-1}).

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.l^{-1}).

DBO : Demande biologique en oxygène.

DCO : Demande chimique en oxygène.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

HCl : l'acide chlorhydrique.

m : Masse d'adsorbant (g).

MES : Matière en suspension.

N : Normalité.

nm : nanomètre.

pH : potentiel d'hydrogène.

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}).

R² : Coefficient de détermination.

R(S/l) : rapport (solide /liquide).

R_L : Coefficient de séparation

t : temps de contacte (min).

µm : micromètre.

UV : ultraviolet.

V : volume de solution.

V (0.5N) : la vase modifiée par HCl (0.5N).

V (3N) : la vase modifiée par HCl (3N).

V (5N) : la vase modifiée par HCl (5N).

VB : la vase brute.

Liste des tableaux

Tableau 01 : Classification des principaux types de polluants.....	4
Tableau 02 : principaux groupement chromophores et aux ochromes.....	7
Tableau 03 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	09
Tableau 04 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	14
Tableau 05 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.....	36
Tableau 06 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre	37
Tableau 07 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire.....	38
Tableau 08 : Paramètres cinétiques du modèle de Boyd	39
Tableau 09 : constantes du modèle de Temkin.....	43
Tableau 10 : constantes du modèle de Langmuir.....	44
Tableau 11 : Les paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	46
Tableau 12 : Les grandeurs thermodynamiques.....	48

Liste des figures

Figure 01: Les étapes de transfert d'un soluté	15
Figure 02 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	16
Figure 03: présente localisation du barrage chaurfa.....	19
Figure 04 : protocole expérimentale.....	21
Figure 05 : Préparation de la vase.....	22
Figure 06: traitement chimique de la vase.....	23
Figure 07 : courbe du balayage de la longueur d'onde.....	32
Figure 08: Courbe d'étalonnage du BM.	33
Figure 09: Rapport solide –liquide.	33
Figure 10: l'effet du PH sur l'adsorption du bleu du méthylène par la vase brut et modifiée chimiquement	34
Figure11 : l'effet de temps de contact sur la fixation de BM	35
Figure 12 : Application du modèle de pseudo second ordre à l'adsorption du B.M.....	36
Figure 13 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du BM...	37
Figure 14 : Application du modèle de diffusion de Boyd à l'adsorption à l'adsorption du BM.....	39
Figure 15 : effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par le vase brute.....	40
Figure 16 : effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par la vase modifiée (0.5N).....	40
Figure 17 : effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par le vase modifiée (3N).....	41
Figure 18 : effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par le vase modifiée (5N).....	41
Figure 19 : Affinité d'adsorption du B.M par la vase brute et la vase modifiée (0.5N, 3N, 5N) à 55°C.....	42
Figure 20: Représentation graphique du R_L pour Vase Brute.....	44
Figure 21: Représentation graphique du R_L pour V (0.5N).....	45

Figure 22: Représentation graphique du R_L pour V (3N).....	45
Figure 23: Représentation graphique du R_L pour V (5N).....	45
Figure 24 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	47

Liste des annexes

Annexes 01 : la longueur d'onde

Annexes 02: la courbe d'étalonnage

Annexes 03 : rapport solide liquide

Annexes 04 : effet du pH

Annexes 05 : le temps de contact

Annexes 06 : isotherme d'adsorption du BM à 25°C

Annexes 07: Isothermes d'adsorption du BM à 40°C

Annexes 08 : Isothermes d'adsorption du BM à 55°C

Annexes 09 : coefficient de séparation R_L

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des annexes

Introduction générale

Partie bibliographique

Chapitre I : pollution des eaux et colorant

I. 1.Généralité.....	2
I.2.Définition de la pollution	2
I.2.1.La pollution des eaux.....	2
I.3.Origine de pollution.....	2
I.3.1.Pollution d'origine industrielle.....	3
I.3.2.Pollution d'origine urbaine.....	3
I.3.3.Pollution d'origine agricole.....	3
I.3.4.Pollution domestique.....	3
I.4.Type de pollution	4
I.4.1.Pollution chimique	4
I.4.2.Pollution physique.....	4
I.4.3.Pollution biologique	4
I.5.Paramètres de mesure de la pollution.....	5
I.5.1.Paramètre physique.....	5
I.5.1.1.Turbidité	5
I.5.1.2.Température	5
I.5.1.3.Matière en suspension.....	5

I.5.1.4.Potentiel d'hydrogène.....	5
I.5.2.Paramètre chimique	5
I.5.2.1.Demande biologique en oxygène(DBO).....	5
I.5.2.2.Demande chimique en oxygène (DCO)	5
I.5.3.Paramètres organoleptiques	6
I.5.3.1.Odeur	6
I.5.3.2.Couleur	6
I.6.Les colorants	6
I.6.1. Définition d'un colorant	6
I.6.2. Les types de colorant	7
I.6.2.1. les colorants naturels	7
I.6.2.2. les colorants synthétiques	7
I.6.3.Classification des colorants	7
I.6.3.1. Classifications chimique	8
I.6.3.2. Classification selon le domaine d'application	8
I.6.3.2.1.Colorants acides ou anioniques	8
I.6.3.2.2.colorants basiques ou cationiques	8
I.6.3.2.3.colorants réactifs	8
I.6.3.2.4.Colorants dispersés	9
I.6.4.colorant étudié	9
I.6.4.1.utilisation de bleu de méthylène.....	9
Chapitre II : la vase et l'adsorption	
II.1. Généralité	11
II.2. Définition de la vase.....	11
II.2.1.La définition proposée par Migniot	11

II.3. L'origine de la vase.....	12
II.3.1. Les particules d'origines naturelles peuvent être endogène.....	12
II.3.2. Les particules d'origines anthropiques	12
II.4. Structure de la vase	12
II.5. voies de valorisation des vases.....	13
II.5.1. Brique à base de sédiment de barrage	13
II.5.2. Mortier de réparation à base de sédiment	13
II.5.3. Béton autoplçant à base de vase de barrage	13
II.5.4. Pouzzolanité de sédiments calcinés	13
II.5.5. Effet de pouzzolane de vase calcinée sur la corrosion	13
II.6. L'adsorption.....	13
II.6.1. Historique	13
II.6. 2. Definition	14
II.6.3. Types d'adsorption	14
II.6.3.1. Adsorption physique	14
II.6.3.2. Adsorption chimique	14
II.6.4. Description du Mécanisme d'adsorption	15
II.6.5. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption	15
6. Isothermes d'adsorption	16
6.1. Isothermes de type L	16
6.2. Isotherme de type S	17
6.3. Isotherme de type H	17

6.4. Isotherme de type C	17
--------------------------------	----

Partie expérimentale

Chapitre III : matériels et méthodes

III.1.Objectif du travail	18
III.2.Date et lieu de travail	18
III.3. Matériels et Méthodes	18
III.3.1. Matériels	18
3.1.1.Appareillages	18
3.1.2.Produits chimique	18
3.1.3. Matériau utilisé	19
III.3.2.Méthodes	19
III.3.2.1.Protocole expérimental	19
III.3.3.Activation de la vase par HCl	24
III.3.4.Spectrophotometre UV/VISIBLE	24
III.3.5. Détermination de la longueur d'onde spécifique	24
III.3.6.La courbe d'étalonnage	25
III.3.7.Détermination de la quantité adsorbée	25
III.3.8. Paramètres influençant sur l'adsorption	26
III.3.8.1.Rapport solide /liquide	26
III.3.8.2.Effet du pH	26
III.3.8.3.Effet du temps de contact	26
III.3.8.4.Effet de la concentration et de la température	27

III.3.9. Isothermes d'adsorption	27
III.3.9.3. Isotherme de Temkin.	27
III.3.9.1. Isothermes de LANGMUIR	28
III.3.9.2. isotherm de FREUNDLICH	28
III.3.10. Modélisation des cinétiques	29
III.3.10.1. Modèle du pseudo-premier ordre	29
III.3.10.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre	30
III.3.10.3. Modèle de la diffusion intra particule.....	30
III.3.10.4. Modèle de Boyd	30
II.3.11. Les grandeurs thermodynamiques	31
 Chapitre IV : Resultat et discussions	
VI.1. Détermination de la longueur d'onde	32
VI.2. La courbe d'étalonnage.....	32
VI.3. Influence des conditions opératoires	33
VI.3.1. Le rapport solide/ liquide	33
IV.3.2. Effet du pH	34
III.3.3. Le temps de contact	34
III.3.4. Modélisation de la cinétique.....	35
III.3.4.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	35
III.3.4.2. Modèle du pseudo second ordre.....	36
IV.3.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	37
VI.3.4.4. Modèle de diffusion de Boyd.....	39
IV.4. Isothermes d'adsorption	40

IV.5.Affinité d'adsorption	42
IV.6.Modélisation de l'équilibre d'adsorption	42
VI.6.1 .Modèle de Temkin	42
IV.6.2.Modèle du Langmuir	43
IV.6.3.Modèle du Freundlich.....	46
VI.7.Calculs des grandeures thermodynamique.....	47
Conclusion générale	
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction

Introduction générale

L'envasement des retenues de barrages en tant que phénomène naturel menace la performance de ces ouvrages stratégiques par la réduction de leurs capacités et en conséquence leur durée de vie.

En géotechnique environnementale, la valorisation des matériaux de dragage et leur utilisation dans la réalisation de certains ouvrages de travaux publics est une voie de plus en plus prospectée par les chercheurs ces dernières années, et constitue par conséquent un axe de recherche en harmonie avec le concept de développement durable. **(Serbah, 2011)**

D'autre part, le problème de pollution des eaux qui regroupe les effets nocifs qui résultent de l'action de facteurs altéragènes. Ces polluants sont tous des sous-produits organiques et inorganiques des activités humaines. Parmi ces polluants, on trouve les colorants ou toutes les gammes de nuance et de familles sont représentées dans l'industrie de textile. **(Koller, 2005)**

Pour réduire la pollution, il est nécessaire de mieux épurer les eaux polluées avant leur rejet dans le milieu naturel. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ...

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide- liquide. **(Benamraoui ,2014)**

Notre étude s'inscrit dans la recherche d'une méthodologie de gestion de sédiments dragues qui peut être valorisée dans le domaine de traitement des eaux polluées.

Ce mémoire est divisé en deux grandes parties : La première théorique, contenant deux chapitres essentiels : pollution des eaux et colorants, la vase et l'adsorption. La deuxième partie de ce mémoire est expérimentale, contient deux chapitres : Matériels et méthodes, résultats et discussions. Dans le premier on détermine les principales méthodes ainsi les différents protocoles relatifs à la vase brute et modifiée chimiquement, et à leur application pour éliminer le bleu de méthylène. Le dernier chapitre est attribué à la détermination des paramètres influençant sur l'adsorption de ce polluant et à la description des isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

Partie

Bibliographique

Chapitre I

**Pollution des eaux et
colorants**

I. pollution des eaux**I.1.Généralité**

Les réserves disponibles d'eaux naturelles sont constituées des eaux souterraines (infiltration, nappes), des eaux de surface stagnantes (lacs, retenues de barrages) ou en écoulement (rivières, fleuves) et des eaux de mer. **(Rovel, 2004)**

L'eau constitue l'élément majeur du monde minéral et biologique c'est également le vecteur privilégié de la vie et de l'activité humaine **(Rovel, 2004)**.il est plus souvent utilisé comme un vecteur d'évacuation de déchets. **(Koller,2005)**

I.2.Définition de la pollution

Le terme pollution désigne les effets nocifs qui résultent de l'action de facteurs «altéragènes» qu'on qualifie de polluants, quelle que soit la nature de ceux-ci. **(Koller ,2005)**

I.2.1.La pollution des eaux

Plus spécifiquement, la pollution des eaux est le fait de divers types de rejets, ponctuels ou diffus, qui apportent au milieu soit des calories (pollution thermique), soit des substances minérales ou organique (pollution chimique), soit des micro-organismes pathogènes (pollution microbienne).**(Rovel,2004)**.

Le séminaire d'experts européens (Genève, 1961) propose comme définition :

« Un cours d'eau est considéré comme étant pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont, directement ou indirectement, modifiés du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel ou à certaines d'entre elles ». **(Koller,2005)**.

I.3.Origine de pollution

Les eaux douces et océaniques sont devenues le réceptacle de pollution multiple, d'origines variées, urbaine, industrielle et agricole. **(Koller, 2005)**

I.3.1. Pollution industrielle

Elle est caractérisée par une très grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau dans les procès (refroidissement, lavage, extraction, mis en solution, etc.) et l'activité de l'usine (chimie, traitement de surface, agroalimentaire, etc.). On peut donc retrouver dans l'eau, qui est un bon solvant, tous les sous-produits possibles de l'activité humaine:

- matières organique et graisses (industries agroalimentaires, abattoirs et équarrissage);
- hydrocarbures (raffinerie)
- acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques et pharmaceutiques, tanneries
- matières radioactives (centrale nucléaires, centre de recherche, hôpitaux) **(GEINE et al, 2003).**

I.3.2. Pollution d'origine urbaine

Elle engendre de graves perturbations, surtout lorsqu'elle prend une importance relative plus grande (rejets domestiques mieux traités). Ces rejets sont caractérisés par :

- une teneur importante en matières minérales en suspension (solide, graviers, poussières) ;
- la présence de nombreux détritiques solides ou flottants de petite taille ;
- une concentration forte en toxiques et hydrocarbures (lessivage de parking, résidus d'échappement des véhicules) ;

L'irrégularité de ces rejets et les volumes d'eau importants qu'ils mettent en jeu rendent difficile et onéreux leur traitement. **(GEINE et al, 2003)**

I.3.3. Pollution d'origine agricole

La pollution agricole peut être diffuse par des pratiques de fertilisation, incluant l'épandage des déjections animales. **(Colloque Européen, 1990)** Cette pollution est souvent due à des mauvaises pratiques culturales (excès d'élément fertilisant, sols dénudés en hiver, fragilisation des sols par des méthodes culturales trop agressives. **(Valiron, 1994)**

I.3.4. Pollution domestique

Elle provient des habitations (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.). Elle est en générale véhiculée par un réseau d'assainissement, qui collecte les rejets de chaque foyer ou centre d'activité, vers un station de traitement des eaux usées. **(GEINE et al, 2003)**

I.4.Type de pollution

Selon le type de polluant, la pollution peut être de nature chimique, physique ou biologique:

I.4.1.Pollution chimique

Se manifeste lors de la présence de polluant de nature chimique, dissous ou en suspension dans l'eau (des composés organiques ou inorganiques, des métaux lourds). **(Goudet. P et Kowalski. A, 2011)**

I.4.2.Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires). **(Bourrinet et al, 1999)**

I.4.3.Pollution biologique

Les eaux d'égout contiennent une multitude d'organismes vivants apportés par les excréments d'origine humaine ou animale. **(Gaid, 1984)**

Tableau 01 : Classification des principaux types de polluants. (D'après Ramade, 1998)

Type de pollution	Types de polluants
Pollutions physiques	<ul style="list-style-type: none">- Radionucléides (rayonnements)- Pollution thermique- Bruit et vibrations à basse fréquence.
Pollutions chimiques	<ul style="list-style-type: none">- Dérivés gazeux du carbone et hydrocarbures liquides.- Détergents.- Matières plastiques.- Pesticides et autres composés organiques de synthèse.- Dérivés de soufre- Métaux de l'azote- Matière organique fermentescibles
Pollutions microbiologiques	<ul style="list-style-type: none">- Contamination microbienne des milieux inhalés ou ingérés- Matière organique fermentescibles

I.5.Paramètres de mesure de la pollution**I.5.1.Paramètre physique****I.5.1.1.Turbidité**

La turbidité est liée à la présence des particules organiques diverses d'argile, de colloïdes, de plancton, ... et Les eaux troubles chargées de substances finement divisées (grains de silice, limons....) forment parfois d'importants dépôts dans les tuyauteries et les réservoirs. (Nafissa, 2008)

I.5.1.2.Température

Elle joue une rôle important dans la solubilité des sels et surtout des gaz (en particulier O_2) dans l'eau ainsi que , la détermination do pH et la vitesse des réactions chimiques la température agie aussi comme facteur physiologique sur le métabolisme de croissance des microorganismes vivants dans l'eau.(Mechati,2006)

I.5.1.3.Matière en suspension

Les MES caractérisent la teneur en g/l des éléments non dissous de diverses granulométries transportées par l'eau. Ces matières peuvent être minérales et inertes ou plus ou moins actives vis-à-vis de l'oxygène. (Valiron, 1990)

I.5.1.4.Potentiel d'hydrogène

Le potentiel d'hydrogène exprime si l'eau est à réaction acide ou alcaline. Le pH n'a pas de significative hygiénique, mais il représente une action dans la détermination de l'agressivité de l'eau vis à vis des métaux.(Nafissa,2008).

I.5.2.Paramètre chimique**I.5.2.1.Demande biologique en oxygène(DBO)**

Exprime la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivant pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organique présentes dans l'eau usées. Par convention, la DBO est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation, DBO_5 . (Vandevenne, 1982).

I.5.2.2.Demande chimique en oxygène (DCO)

Est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'eau et oxydables dans des conditions opératoires définies. (Rodier, 2009)

I.5.3. Paramètres organoleptiques**I.5.3.1. Odeur**

Toute odeur est un signe de pollution ou de la présence de matières organiques en décomposition. Ces substances sont en général en quantité si minime qu'elles ne peuvent être mises en évidence par les méthodes d'analyse ordinaire. Les sens olfactif peut seul, parfois, les déceler. **(Rodier, 2009)**

I.5.3.2. Couleur

La coloration d'une eau est dite vraie ou réelle lorsqu'elle est due aux seules substances dissoutes. Elle est dite apparente quand les substances en suspension y ajoutent leur propre coloration. Les couleurs réelle et apparente sont approximativement identiques dans l'eau claire et les eaux de faible turbidité. **(Rodier, 2009).**

I.6. Les colorants

Les colorants sont utilisés dans divers industries par exemple, les textiles, les industries, agro-alimentaire, l'impression, les plastiques, et des autres industries.

I.6.1. Définition d'un colorant :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : aux chromes. **(Benamraoui, 2014)**

Tableau 02 : de principaux groupement chromophores et aux ochromes (Perrin, et Sharef, 1993)

groupement chromophores	groupement auxochromes
Azo -N=N-	Amine tertiaire -NR ₂
Azométhine -CH=N-	Amine secondaire -NHR
Azoxy -N=N=O	Amine primaire -NH ₂
Nitro -NO ₂	Hydroxyl -OH
Nitroso -N=O	Métoxy -OCH ₃
Carbonyl CO	Iode -I
Thio CS	Brome -Br.
Ethényl C=C	Chlore -Cl

I.6.2. Les types de colorant

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques d'origine naturelle ou synthétique.

I.6.2.1. Les colorants naturels

Ils sont d'origine végétales, c'est-à-dire extraits à partir des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, soit d'origine animale, à partir des insectes et des mollusques, ...etc. parmi les colorants naturels, On a : les safran, l'indigo, la garance, le cachou. (Winnacker et Kuchler, 1969)

I.6.2.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leurs utilisations. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). (Griffiths, 1984)

I.6.3. Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique ou selon le domaine d'application. (Saidi, 2013)

I.6.3.1. Classifications chimique

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

- Azoïques
- Anthraquinoniques
- Indigoïdes
- Thiazines
- Xanthines
- Phtalocyanines
- Nitres et nitrosés
- Triphénylméthanes.

I.6.3.2. Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présentée un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome.

I.6.3.2.1. Colorants acides ou anioniques

Tels que l'éosine, le rose de Bengale, et le Fu chine acide. Ils possèdent des groupes chargés négativement, tels que les groupes carboxyliques (-COOH), à cause de cette charge négative, ils peuvent se lier aux structures chargées positivement (**Prescott et al ,2003**)

I.6.3.2.2. colorants basiques ou cationiques

Un colorant est dit basique, lorsque sa propriété colorante est due au composant basique de la molécule, ou comme exemple, le bleu de méthyle le cristal violet et la fuchsine, safranine. Ils sont solubles dans l'eau et se fixent aux molécules chargées négativement comme les acides nucléiques et les protéines (**Prescott et al ,2003**)

I.6.3.2.3. colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. (**Benarbia, 2009**)

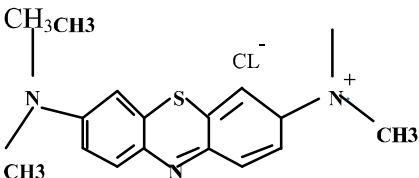
I.6.3.2.4. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (Jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). (SAIDI, 2013)

I.6.4. Colorant étudié

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM). Le bleu de méthylène, nommée aussi le tétraméthylthionine est un composé organique, il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (Benarbia, 2009)

Propriétés	Résultats
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9(C-I)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium.
Famille brute	Colorant basique
Formule brut	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau	Elevée
Structure	

I.6.4.1. Utilisation de bleu de méthylène

Le bleu méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants, citant quelques usages de ce composé :

- un colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- il accélère la réduction des méthémoglobines.
- un antiseptique, un antirhumatisme.
- coloration du coton, bois, soie et papier.

- un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les Lasers intenses.
- un photosensibiliseur actif pour le traitement des tumeurs malignes.
- traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique. **(SAIDI, 2013).**

Chapitre II

La vase et l'adsorption

II.1. Généralité

L'envasement dans les barrages réservoirs est l'un des principaux problèmes que rencontrent de nombreux barrages dans le monde. Selon le rapport publié par le comité International des grands barrages (CIGB), plus de 50.000 grands barrages existent dans le monde avec une capacité très importante de stockage, exploités à des fins diverses comme l'approvisionnement en eau, la production d'énergie hydroélectrique et le contrôle des inondations.

D'autre part, un taux moyen de 0,5 à 1 % de leur capacité de stockage est perdu chaque année en raison de la sédimentation. Afin de compenser cette réduction, entre 300 et 400 grands barrages doivent être construits chaque année. Donc les méthodes de traitement appropriées sont fortement suggérées de traiter ce problème tout en accordant une attention particulière au problème. **(Serbah, 2011)**

II.2. Définition de la vase

Le nom de vase (mot emprunté au Néerlandais) est la désignation d'une large famille de sédiments fins, argileux, plus ou moins organiques, pouvant atteindre des teneurs en eau importantes. Elles contiennent une phase minérale dont la granulométrie s'étend des sables, aux argiles et aux colloïdes, une phase organique et une phase liquide.

Les vases sont des sols contenant plus de 90% de particules inférieures à 0,2mm, dont la matière organique M.O est comprise entre 2 et 10%. Elles sont composées de sable, limon, argile et de colloïdes organiques. Elles sont en particulier très abondantes dans les estuaires. Elles sont fréquemment thixotropes. **(Serbah, 2011)**

II.2.1. La définition proposée par Migniot

«Les vases sont des sédiments complexes qui couvrent une gamme étendue de particules inférieures à 40 microns mais peuvent contenir une quantité notable d'éléments sableux». Les différentes classes de sédiments interviennent rarement seules. On définit alors différents faciès lithologiques qui varient encore avec les auteurs et les pays. **(Serbah, 2011)**

II.3. L'origine de la vase

Elles proviennent de l'érosion du bassin versant, des berges, du ruissellement sur les surfaces imperméabilisées et des rejets de toute nature. Les sédiments peuvent être d'origines naturelles ou anthropiques:

II.3.1. Les particules d'origines naturelles

Peuvent être endogène (constituées principalement de matière organiques provenant des organismes aquatiques : plantes aquatiques, cadavres de microphytes et d'animaux) ou exogène (particules minérales provenant de l'érosion du bassin versant ou de l'érosion éolienne des sols ces particules exogènes peuvent être minérales ou organiques). Celles-ci sont issues du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère. **(Serbah, 2011)**

II.3.2. Les particules d'origines anthropiques

Peuvent être minérales ou organiques (apports de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques. Le lieu où se déposent les particules et leurs tailles dépendent principalement de la force du courant et de l'environnement géologique. **(Serbah, 2011)**

II.4. Structure de la vase

Les sédiments se composent d'une fraction solide et d'une fraction liquide (eau) qui est intimement liées les unes aux autres. Les proportions respectives de chacune de ces fractions sont variables d'un milieu à un autre mais demeurent dans une fourchette, qui par expérience, peut être estimée si l'on considère des matériaux de type vases. **(Serbah, 2011)**

IL y a quatre éléments principaux constitués les vases:

1. La matrice minérale (quartz, feldspaths ou carbonates).
2. La fraction argileuse (kaolinite, illite ou smectite).
3. la fraction organique (débris végétaux, micro-organismes, acide fulvique et humiques).
4. Une certaine quantité d'eau, présente sous différentes formes. **(Serbah, 2011)**

II.5. voies de valorisation des vases**II.5.1. Brique à base de sédiment de barrage**

Soit par traitement hydrothermal, soit par cuisson, les briques conçues à partir de sédiment des barrages ont donné des performances mécaniques appréciables (reste à confirmer leur durabilité). (Semcha, 2015)

II.5.2. Mortier de réparation à base de sédiment

Dans le cadre d'une étude sur la réhabilitation d'ouvrages en béton endommagés, une étude sur la conception d'un mortier de réparation à base de vase calcinée a été menée. (Semcha, 2015)

II.5.3. Béton autoplaçant à base de vase de barrage

De nombreuses études ont été sur les BAP à base de vase. Les essais sont fastidieux. Nous avons utilisé la « méthode des plans de mélanges » pour réduire le nombre d'expériences à réaliser. (Semcha, 2015)

II.5.4. Pouzzolanité de sédiments calcinés:

La calcination à moyenne température permet la rupture partielle de certaines liaisons chimiques et leur donne un pouvoir pouzzolanique remarquable.

II.5.5. Effet de pouzzolane de vase calcinée sur la corrosion

Des armatures du béton armé. Nous attirons l'attention dans ce thème sur le fait que les produits pouzzolaniques, par leur acidité réduisent la basicité de la couche de ciment protectrice contre la corrosion des armatures du béton armé. (Semcha, 2015)

II.6. L'adsorption**II.6.1. Historique**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par **Kayser, (1881)**, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme de sorption a été proposé en 1909 par **Mc Bain**, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption. (Chitour, 1992)

II.6.2. Définition

L'adsorption à l'interface soluté /solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent a la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence a la surface du solide de forces nom composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. (Bauer, 2001) ;(weber et al, 1991)

II.6.3. Types d'adsorption

II.6.3.1. Adsorption physique

Due à des forces attractives dites de **Van Der Waals**. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles. (Chitour, 1992)

II.6.3.2. Adsorption chimique

Due à des forces responsables de liaisons chimiques entre atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules. Les énergies mises en jeu sont plus élevées. (Chitour, 1992)

Les principales différences entre l'adsorption physique et chimique sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 04 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (Chitour.2004)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	difficile
Couches formées	mono ou multicouches	Uniquement monocouches

II.6.4. Description du Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention solutés à la surface du l'adsorbant. Ce processus comporte plusieurs étapes:

- Etape 01: Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne, (étape très rapide).
- Etape 02 : Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact de l'adsorption. (Etape rapide).
- Etape 03: Diffusion à l'intérieur du l'adsorbant influence du gradient de concentration. (Etape lente).
- Etape 04: Adsorption dans un micropore (Etape très rapide). (Weber et al, 1991)

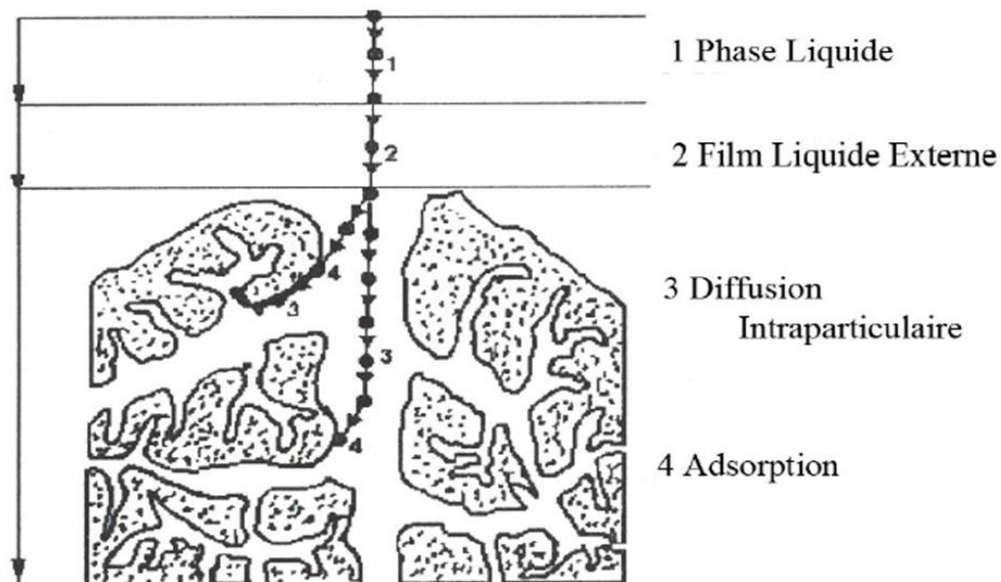


Figure 1: Les étapes de transfert d'un soluté

II.6.5. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

L'adsorption d'un composé dépend essentiellement:

- Des caractéristiques des matériaux adsorbant, telles que la surface spécifique, la granulométrie, la fonction de surface, porosité.

- Des caractéristiques des molécules adsorbable : concentration dans la solution, solubilité, taille et configuration, fonction chimique présentes, compétition entre molécule différentes.
- Des paramètres externe : pH, température, force ionique de la solution, cinétique d'adsorption. (Hattabe, 2004)

II.6.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue Par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à L'équilibre. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbât – adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et *al.* (1960) en quatre principales classes représentées dans la figure 14.

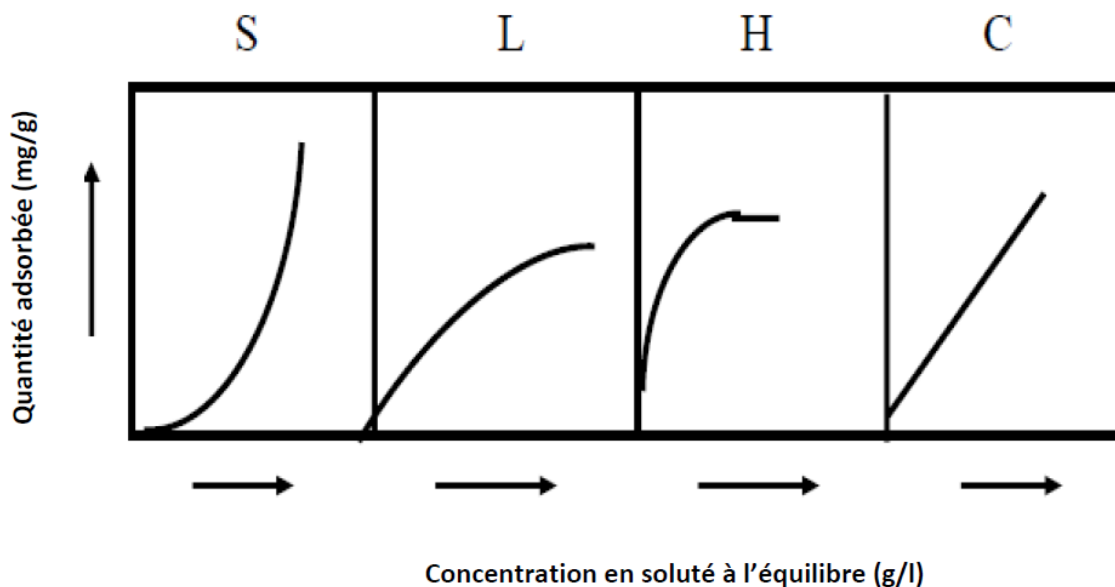


Figure 02 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (1960)

- **Isothermes de type L**

Les isothermes de la classe L à faible concentration de l'adsorbât en solution présentent 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.

- **Isotherme de type S**

Les isothermes de cette classe présentent 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.

- **Isotherme de type H**

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. La quantité adsorbée apparaît importante à concentrations 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.

- **Isotherme de type C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'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 de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Partie

Expérimental

Chapitre III

Matériel et Méthodes

III.1.Objectif du travail :

Notre travail a comme objectif l'évaluation de la capacité d'adsorption d'une vase modifiée chimiquement vis-à-vis le bleu de méthylène.

III.2.Date et lieu de travail :

Notre travail a été réalisé au niveau des laboratoires ; physiologie et biologie végétale, technologie animal, écologie végétale et foresterie, de la faculté des sciences de la nature et de la vie de université (Ibn khaldoun) Tiaret. Ainsi au laboratoire de la station de surveillance de l'environnement –Tiaret, durant la période allant du 16fevrier au 10 mai 2016.

III.3.Matériels et Méthodes**II.3.1. Matériels :****III.3.1.1. Appareillages :**

- Balance Analytique (**SARTORIUS BASIC**).
- Bain Mairie GFL.
- Agitateur Magnétique : **STUART- SB 162**.
- Etuve : **Memmert**.
- pH mètre : **HANNA model HI2211 PH/ORP Meter**.
- Spectrophotomètre : **UV/VISIBLE. VWR model UV -1600 PC**.
- Centrifugeuse.
- Tamis (Retsch) : 150µm.
- Autre matériels : verreries, barreau, mortier, spatule.

III.3.1.2. Produits chimiques :

- Eau distillée.
- Bleu de méthylène.
- NaOH, HCl (37%)

III.3.2.3. Matériau utilisé :

Dans notre travail, nous avons utilisé la vase qui provient du barrage de Chaurfa, qui est situé dans la daïra de Sig, à une quarantaine de kilomètres du chef-lieu de la wilaya de Mascara. La carte représentée sur la figure 3, donne la localisation du barrage de Chaurfa de mascara

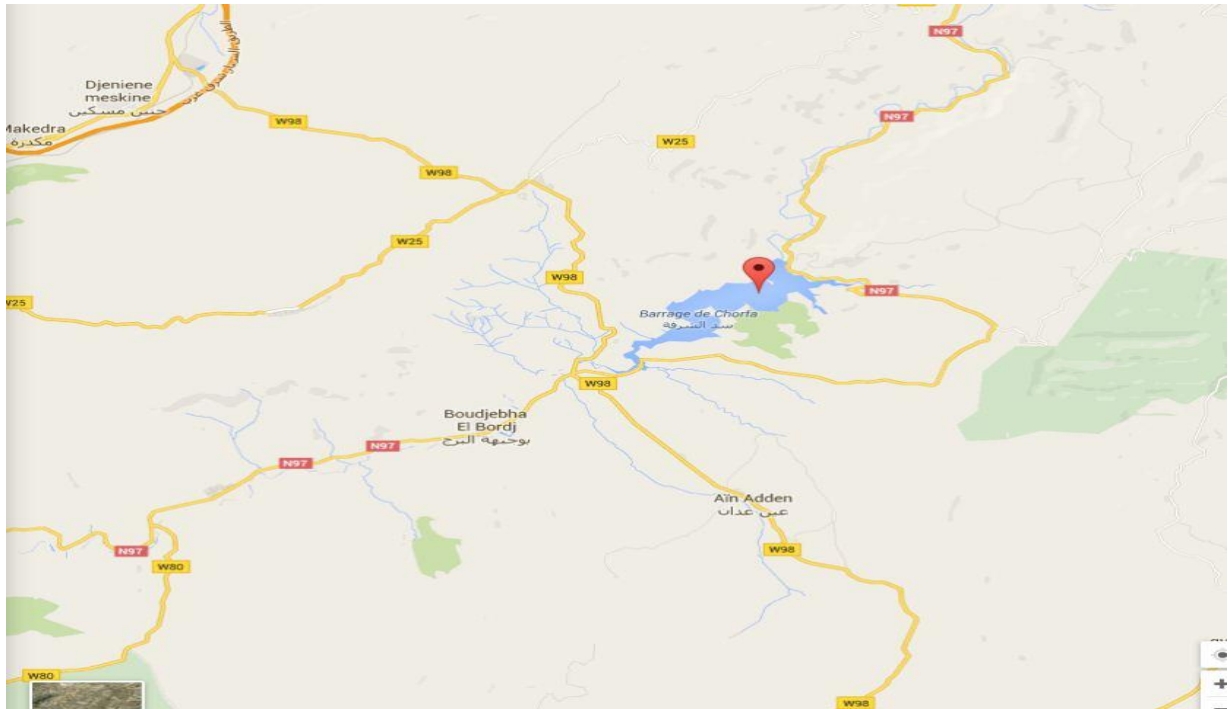


Figure 03 : Localisation du barrage chaurfa

III.3.2. Méthodes :

III.3.2.1. Protocole expérimental :

Avant de commencer les essais d'adsorption du bleu de méthylène, l'échantillon de la vase a été séché à l'air libre, ensuite broyé et tamisé un tamis ayant une ouverture de 150 μ m. L'étude expérimentale de notre travail comprend les étapes suivantes :

- A- Le traitement chimique de la vase par HCl à différentes normalités (0.5N, 3N et 5N).
- B- Détermination de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.
- C- Détermination des paramètres qui influencent sur l'adsorption :

- Rapport solide-liquide pour avoir la quantité de la vase optimale qui donne la meilleure adsorption pour un volume constant de 20ml d'une solution du bleu du méthylène (40mg/l).
 - Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du bleu du méthylène (40mg/l) par la vase brute et modifiée chimiquement cela à pH 2, 4, 6, 8 et 10.
 - Détermination du temps de contact de la vase brute et traitée chimiquement met en contact avec 20ml de bleu du méthylène (40mg/l) à des intervalles de temps différents 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 90, et 120 minutes.
- D- Isothermes d'adsorption du bleu du méthylène à différents concentration (10, 20, 40, 60, 100, 150, 200, 300 et 400mg/l), à des températures de 25°C, 40°C et 55°C par la vase brute et traitée chimiquement.
- E- Description des isothermes d'adsorption par les modèles de Freundlich et Langmuir.
- F- Détermination des grandeurs thermodynamique ΔG , ΔH et ΔS

Le protocole expérimental est représenté sur figure suivante :

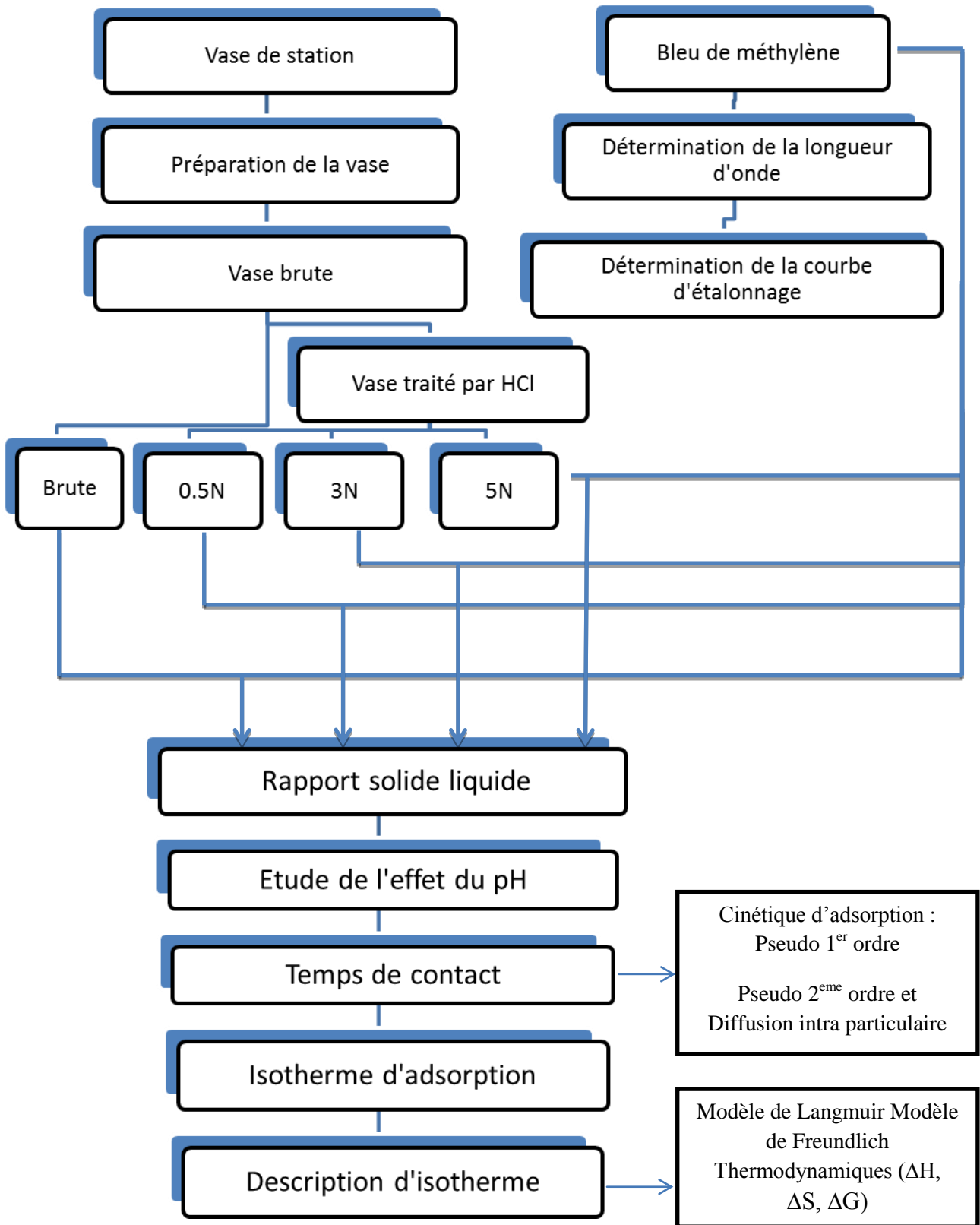


Figure 04 : protocole expérimental

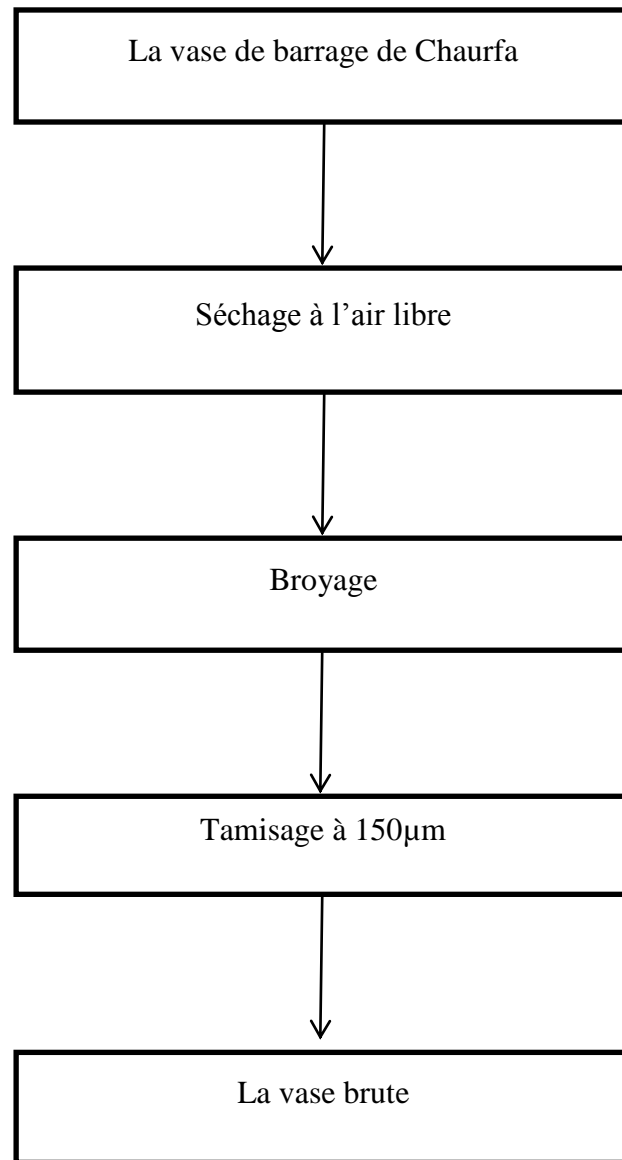


Figure 05 : Préparation de la vase

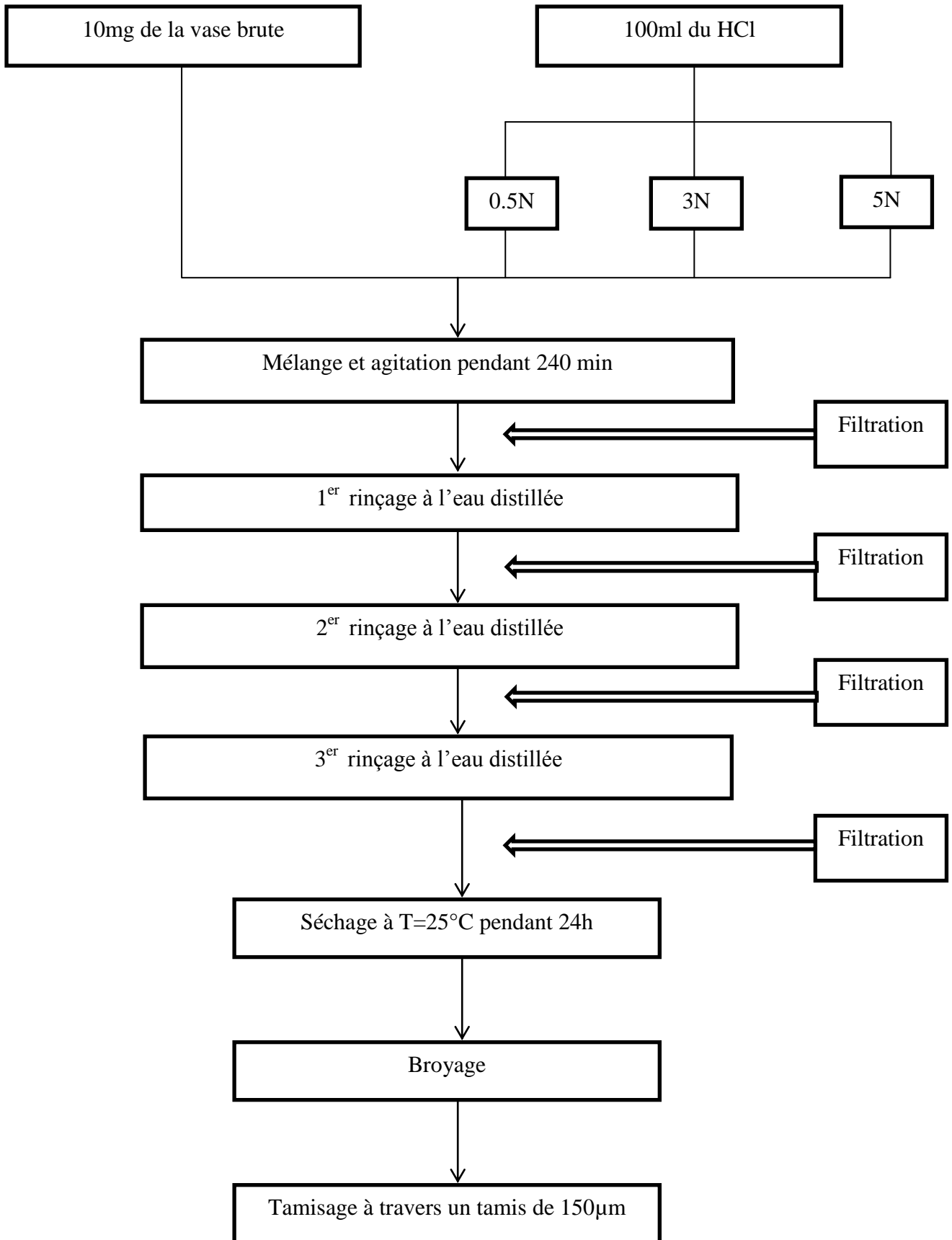


Figure 06: traitement chimique de la vase

III.3.3. Activation de la vase par HCl :

Expérimentalement la modification par HCl est une opération qui permet d'activer la vase. La méthode consiste à prendre 10mg de la vase que l'on agite à 60°C pendant 240 minute dans 100 ml de HCL à concentration différente (0.5N ,3N, 5N), par suite on procède à la filtration suivi par plusieurs lavages. Les échantillons sont séchés à 25°C pendant 24h. (Belkassa, 2013)

III.3.4. Spectrophotomètre UV/VISIBLE :

Dans cette méthode, un spectrophotomètre est employé pour déterminer la quantité du bleu du méthylène restante en passant par la détermination de l'absorbance.

Un faisceau de lumière, de longueur d'onde donnée, traverse la solution à analyser, la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par la solution, nous pouvons déduire la concentration de la substance absorbante.

La spectrophotométrie est régie par deux lois qui sont exprimées en une seule relation la loi de BEER LAMBERT.

$$A = \ln(I_0/I) = -\epsilon \cdot L \cdot C$$

Ou :

I_0 : intensité de lumière entrée.

I : intensité de lumière sortant.

ϵ : coefficient d'extinction molaire.

L : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm).

C : concentration de la solution (mol/l).

III.3.5. Détermination de la longueur d'onde spécifique:

Afin de déterminer la longueur d'onde spécifique du bleu de méthylène, on a tout d'abord préparé une solution mère de 40(mg /l) de BM. Cette dernière a subit un balayage entre 550et 750nm effectué par un spectrophotomètre VWR model UV-1600PC. La longueur d'onde spécifique correspond à l'absorbance maximale.

III.3.6. La courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, nous avons préparé d'abord une solution mère de 40(mg/l) et à partir de celle-ci nous avons préparé des solutions filles par des dilutions successives. la densité optique a été déterminé par Spectrophotomètre UV réglé à une longueur d'onde 660nm.

Pour préparer les solutions filles, on a utilisé la relation suivante :

$$C_1.V_1=C_2.V_2$$

Ou :

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

V_1 : volume de la solution mère

C_2 : concentration de la solution diluée.

V_2 : volume de la solution diluée.

III.3.7. Détermination de la quantité adsorbée :

En générale, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e , la quantité soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :(**Limousin ,2007**)

$$Q_e = (C_0 - C_e) v / m$$

Avec :

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

V : volume de la solution(l)

m : masse d'adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.l⁻¹)

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.l⁻¹)

III.3.8. Paramètres influençant sur l'adsorption :**III.3.8.1. Rapport solide /liquide :**

Le rapport solide /liquide est la concentration du solide dans un volume donné. A partir de la formule ci-dessous. On peut déterminer la masse de la vase nécessaire pour chaque rapport étant le volume fixe.

$$R(S /L)=m /V.$$

Une fois la masse de la vase brute et modifiées chimiquement par HCL (0.5, 3 et 5N) est déterminée, on met cette dernière en contact de 20ml du bleu de méthylène (40mg/l) pendant 2heures, sous agitation modérée et à une température ambiante. Par la suite, une centrifugation est faite à 36000 tours /min pendant 10 min, suivi d'une analyse du surnageant par spectrophotomètre UV-visible et on trace la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (mg /g) en fonction du rapport solide /liquide.

III.3.8.2. Effet du pH :

Sous les même condition expérimentale ,nous avons étudiées dans cette série d'expérience l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène (40mg /L) par 0.02g de la vase brute et modifiées chimiquement par HCL (0.5,3et5N) en variant le pH (2, 4, 6, 7, 8et 10)par l'ajout de quelques gouttes de NaOH (0,1N) ou du HCl(0,1N) sous agitation modéré et à une température de 25°C pendant 2 heures. Puis les solutions ont subi une centrifugation 3600 tours/min pendant 10 min, suivi d'une analyse du surnageant par spectrophotomètre UV-visible.

III.3.8.3.Effet du temps de contact :

Après la détermination de rapport solide liquide et l'effet de pH et sous les mêmes conditions expérimentales, nous avons étudié le temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat d'une solution du bleu du méthylène (40mg /l) par 0.02g de la vase brute et modifiée chimiquement en fonction du temps (1, 3, 5, 10, 20, 60,90 et120min).

III.3.8.4.Effet de la concentration et de la température :

Après la détermination du temps de contact et sous les mêmes conditions du pH et R(S/L), les concentrations du bleu de méthylène ont été variées (10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 60mg/l, 100mg/l, 150mg/l, 200,300 et 400mg/l) et mise en contact avec 0.02g de la vase sous agitation modéré et aux températures 25°C, 40°C et 55°C pendant 2h. Puis ces derniers ont subi une centrifugation (3600 tour/min) pendant 10 min, suivi d'une analyse du surnageant par spectrophotomètre UV-visible. Cela a été appliqué pour l'ensemble des complexes formés.

III.3.9.Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de le déterminer . il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire la relation entre la masse d' adsorbant fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e).cependant , nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich et Temkin, car ils sont les plus simples et les plus répondus. (Edeline, 1998)

III.3.9. 1.a. Isotherme de Temkin.

Temkin (Tempkin et Pyzhev 1940) se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées. (Lemarchand, 1982)
L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante :

$$qe = \left(\frac{RT}{bT}\right) \ln Kt + \left(\frac{RT}{bT}\right) \ln Ce$$

Où

bT est constante d'isotherme de Temkin,

R: constante de gaz l'universel (8.314 K J/ mol),

Ce: la concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la température absolue

III.3.9.1.b. Isothermes de LANGMUIR :

L'isotherme de Langmuir proposé en 1918 ; c'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse (**Howard**, 1997).

A une température constante, la quantité adsorbée Q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$$

Avec:

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

Q_m: Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

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

K_L: Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions Expérimentales (L/mg). (**Djefal**,2008)

Outre ce modèle permet d'identifier le type d'adsorption par le calcul de R_L (Facteur de séparation sans dimension)

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0)$$

-Défavorable pour $R_L > 1$

-Linéaire pour $R_L = 1$

-Irréversible pour $R_L = 0$

-Favorable pour $0 < R_L < 1$

III.3.9.1.c. Isotherme de FREUNDLICH :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle est plus souvent utilisée dans le domaine des solutions très diluées. (**Nicolaon**, 1972). Elle se présente sous la forme. (**Calvet et al**, 1980).

$$Q_e = k(C_e)^n$$

Q_e : Quantité adsorbée par gamme du solide.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

K et **n** : constantes expérimentales positives, fonction de la nature de l'absorbât et de l'adsorbant. La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe.

$$\ln Q_e = \ln k + \ln(C_e)$$

En traçant **ln (Q_e)** en fonction de **ln(C_e)**, on obtient une droite de pente **n** et d'ordonnée à l'origine **K**.

III.3.9.2. Modélisation des cinétiques

III.3.9.2. a. Modèle du pseudo-premier ordre :

La cinétique du pseudo premier ordre est décrite par la relation suivante (Lagregan, 1898):

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t)$$

Avec :

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

Q_t: Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k₁: Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

t : Temps de contact (min)

La validité de l'équation du Modèle de pseudo premier ordre est testée en traçant

Log (q_e - q_t) en fonction de **t**.

$$\text{Log } (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303)$$

III.3.9. b. Modèle du pseudo-deuxième ordre:

La cinétique du pseudo second ordre (Ho et McKay, 1999) est régie par l'équation suivante :

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2$$

Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e$$

III.3.9. c. Modèle de la diffusion intra particule:

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg/g \cdot min^{1/2}$).

III.3.9. d. Modèle de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp} (- B_t) \dots\dots 1$$

Où F : Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t .

B_t : Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \dots\dots 2$$

Q_t et Q_e sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en mg/g . La substitution de (1) dans (2) donne:

$$B_t = - 0,4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t / Q_e)] \dots\dots 3$$

III.3.10. Les grandeurs thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique (**Mouaziz , 2012**). L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbant, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de **Van'tHoff**:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R)$$

Où

K_d: Coefficient de distribution.

ΔH: Enthalpie (Joule/mole).

ΔS: Entropie (Joule/mole K).

T: Température absolue (K)

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

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1.Détermination de la longueur d'onde :

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde est présentée dans la figure 07. Le balayage a montré que l'absorbance maximale se situe à 660nm.

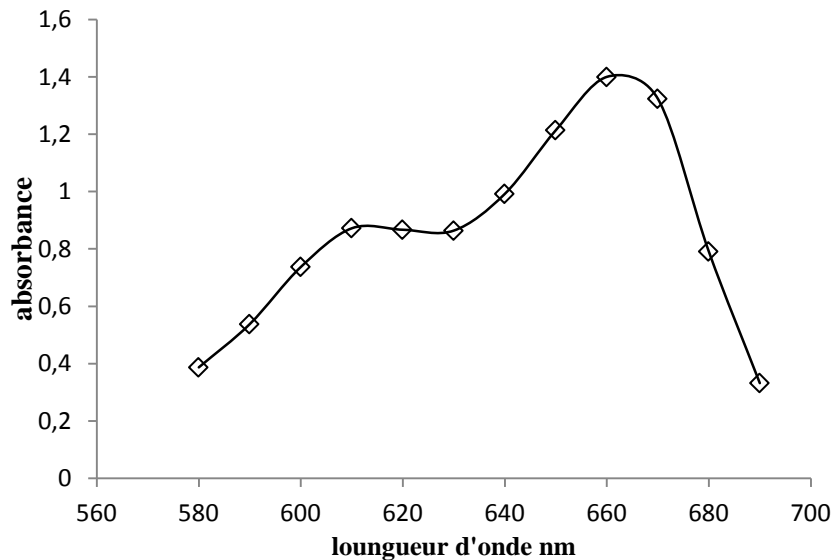


Figure 07 : courbe du balayage de la longueur d'onde.

IV.2.La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage montrant l'évaluation de l'absorbance en fonction de la concentration du BM est représentée dans la figure 08.

Les valeurs obtenues, montrent qu'il y a une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration du BM avec un coefficient de corrélation égale à $R^2 = 0,9611$ suivant l'équation suivante :

$$Y = 0,1447X.$$

Où :

Y : Absorbance à $\lambda = 660$ nm.

X : Concentration du BM en mg/l.

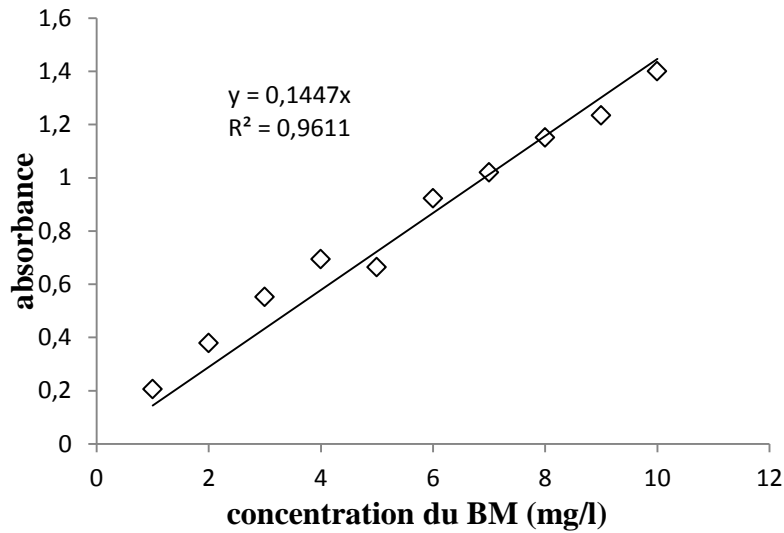


Figure 08: Courbe d'étalonnage du BM.

IV.3. Influence des conditions opératoires :

IV.3.1. Le rapport solide/ liquide :

Le dosage de surnageant des échantillons après centrifugation a permis le traçage de la quantité adsorbée du BM en fonction du rapport solide/ liquide représenté dans la figure 09.

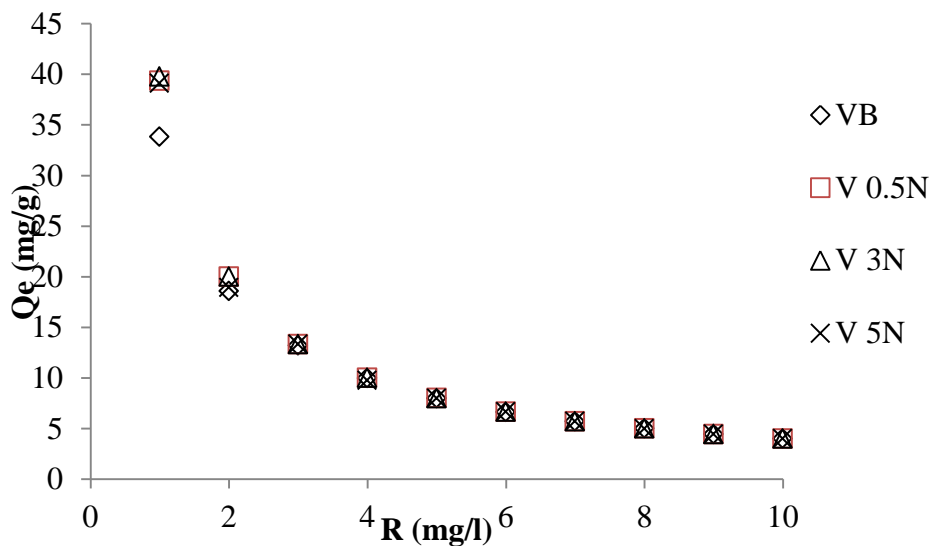


Figure 09: Rapport solide –liquide.

On remarque, une diminution de la quantité de bleu du méthylène adsorbée à l'équilibre au fur et à mesure que la concentration solide- liquide augmente et cela pour l'ensemble des échantillons de la vase brute et modifiée chimiquement, la meilleure quantité adsorbée est remarquée pour un rapport solide-liquide égal à 1.

IV.3.2.Effet du pH :

Les absorbances lues après la centrifugation ont permis le calcul des quantités adsorbées du bleu de méthylène à chaque pH testé, la figure ci-dessous, met en évidence l'évolution de la quantité du BM l'équilibre Q_e (mg /g) en fonction du pH par la vase brute et modifiée chimiquement.

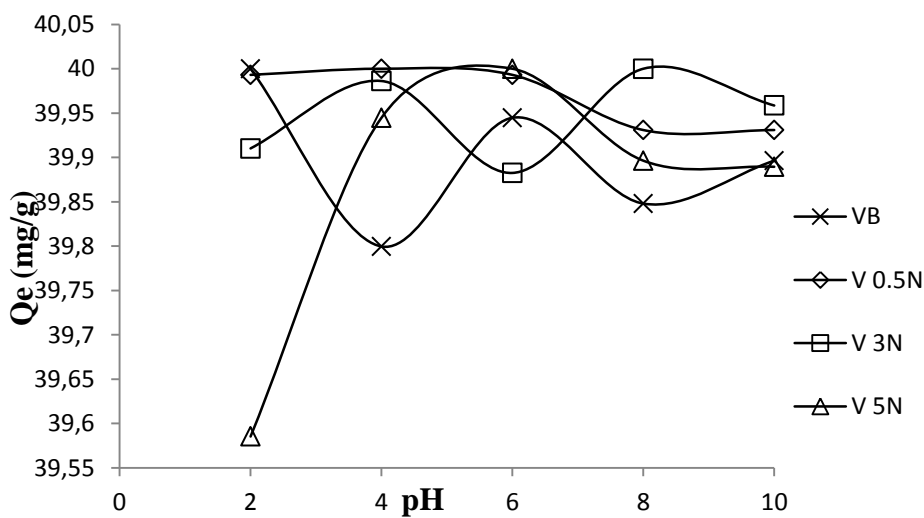


Figure 10: l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par la vase brut et modifiée chimiquement. Condition : V=20ml, C=40mg/l, Rapport Solide-liquide=1, T=25°C, t=2h.

Les résultats montrent que le pH de la solution a peu d'influence sur la rétention de BM. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH à 6. Le même résultat a été trouvé par **Bestani et al (2008)** lors de l'adsorption du bleu de méthylène par un plante appelé *Salsola vermiculata*.

IV.3.3.Le temps de contact :

La figure 11, représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. La cinétique d'adsorption du colorant sur les adsorbants utilisés présente les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du colorant les premières minutes de contact (la vase-BM), suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. La cinétique d'adsorption est rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en est ou début d'adsorption.

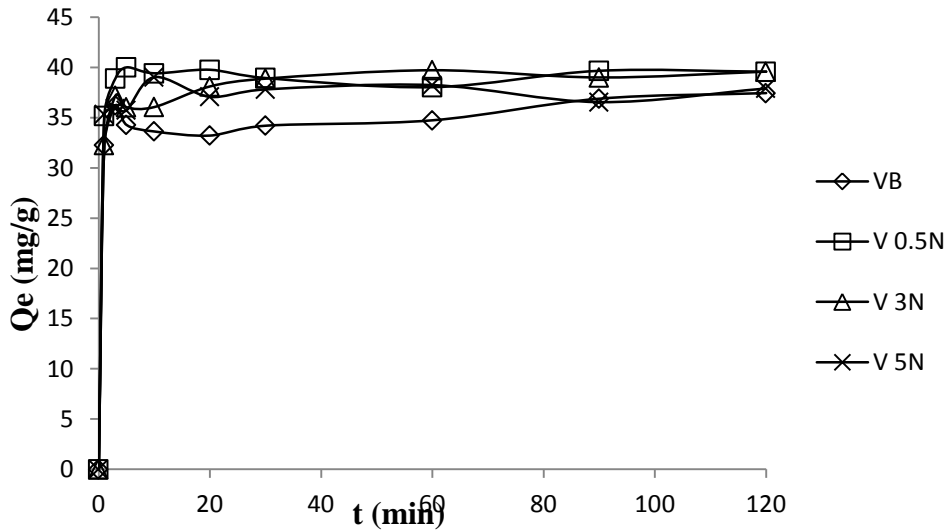


Figure 11 : l'effet de temps de contact sur la fixation de BM.

Condition : $V=20\text{ml}$, $C=40\text{mg/l}$, Rapport Solide-liquide=1, $T=25^\circ\text{C}$.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption des polluants, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution

IV.3.4. Modélisation de la cinétique :

Les données cinétiques obtenues par le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de quatre modèles (Modèle de pseudo premier ordre ; Modèle de pseudo-second ordre ; Modèle de diffusion intra-particulaire et Modèle de diffusion de Boyd).

IV.3.4.1. Modèle de pseudo premier ordre :

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats car au lieu de droites nous obtenons des courbes (voir annexe 10). Les paramètres de linéarisation déterminés à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau 5

Tableau 5 : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo- premier ordre			
	Equations	Qe (cal)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
V B	Y=0,499X+1.3809	24,038	0,114	0,607
V (0.5N)	Y=0,493X+0.9314	8,538	0,1135	0,539
V (3N)	Y=0,0086X+0.6634	4,606	0,019	0,429
V (5N)	Y=0,0474X+0.9725	9,386	0,109	0,566

IV.3.4.2. Modèle du pseudo second ordre :

Le modèle appliqué est celui du pseudo second ordre dont les résultats sont présentés dans la figure 12 et dans le tableau 6.

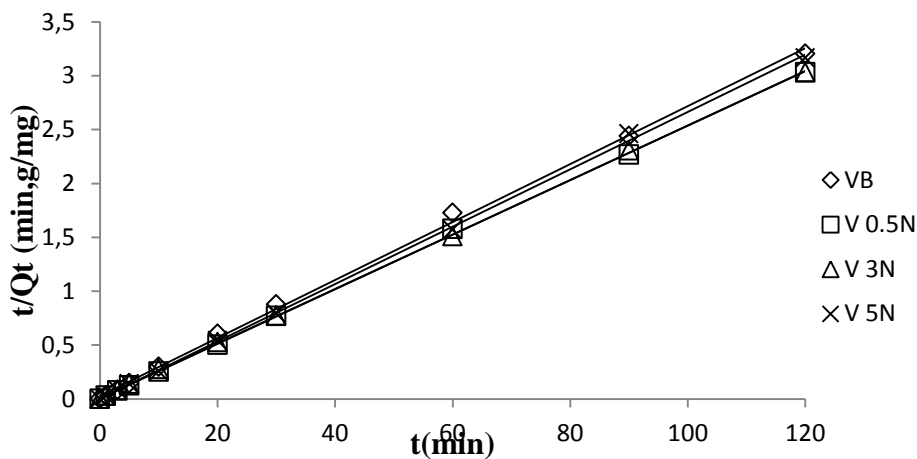


Figure 12 : Application du modèle de pseudo second ordre à l’adsorption du B.M

Les résultats montrent que l’adsorption du bleu de méthylène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination R², tendent vers 1 et l’erreur relative moyenne faible. Ce modèle suggère que l’adsorption dépend du couple adsorbant-adsorbant. Il s’agit par ailleurs d’une physisorption quoique la contribution d’une chimisorption n’est pas à écarter.

Tableau 6: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour

modèle de pseudo second ordre					
Adsorbant	Equations	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Qe cal (mg/g)	R ²	ERM (%)
V B	$y=0,0269X+0,0297$	0,024	37,174	0,998	11,096
V (0.5N)	$y=0,0253X+0,0045$	0,142	39,525	0,999	2,388
V (3N)	$y=0,053X+0,0106$	0,06	39,525	0,999	3,464
V (5N)	$y=0,0266X+0,0007$	1,01	37,593	0,999	2,607

IV.3.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le traitement des données de la cinétique par le modèle de la diffusion intra-particulaire a permis de tracer la variation de Q_t en fonction de la \sqrt{t} présentée dans la figure13, ainsi que les paramètres du modèle figurent dans le tableau 7.

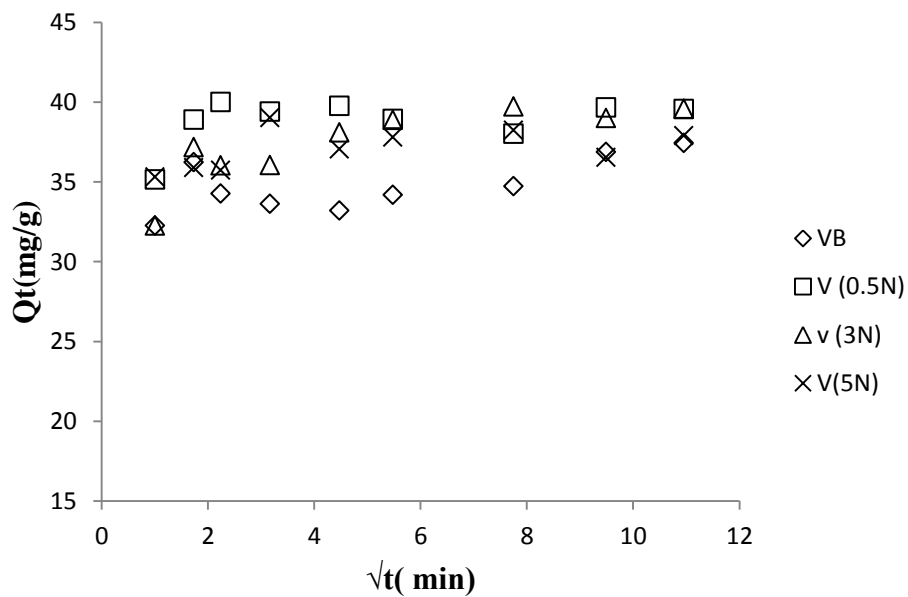


Figure 13 : Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l’adsorption du BM.

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau 7, sont $> 0,72$. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l’ordonnée à l’origine, l , représentant l’épaisseur de la couche limite.

Tableau 7: Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Modèle de diffusion intra-particulaire				
	équations	l	K_I (min ⁻¹)	R^2	E.R.M(%)
V B	$Y=-0,9475x+37,081$	37,081	-0,947	0,729	10,253
V (0,5N)	$Y=-0,3369x+40,786$	40,786	-0,336	0,854	21,398
V (3N)	$Y=0,7555x+34,25$	34,25	0,755	0,869	3,543
V (5N)	$Y=3,5666x+27,754$	27,754	3,566	1	27,715

Les valeurs de k_{id} augmentent avec l'augmentation de la concentration de HCl, selon la séquence :

$$V(5N) > V(3N) > V(0,5N) > V$$

Ceci peut être attribué à une combinaison entre les différents paramètres physiques, tels que la dimension des particules, la surface spécifique et la taille des pores (M. Alkan, 2008).

L'épaisseur de la couche limite, l , décroît avec l'augmentation de la concentration du traitement pour l'ensemble des échantillons l'exception de l'échantillon V (0,5N) qui présente l'épaisseur le plus grand de la couche limite.

L'épaisseur de la couche limite, l , croît selon les séquences suivantes :

$$V(0,5N) > V > V(3N) > V(5N)$$

IV.3.4.4. Modèle de diffusion de Boyd

Les résultats du modèle de diffusion de Boyd sont représentés dans la figure 14 et le tableau 8.

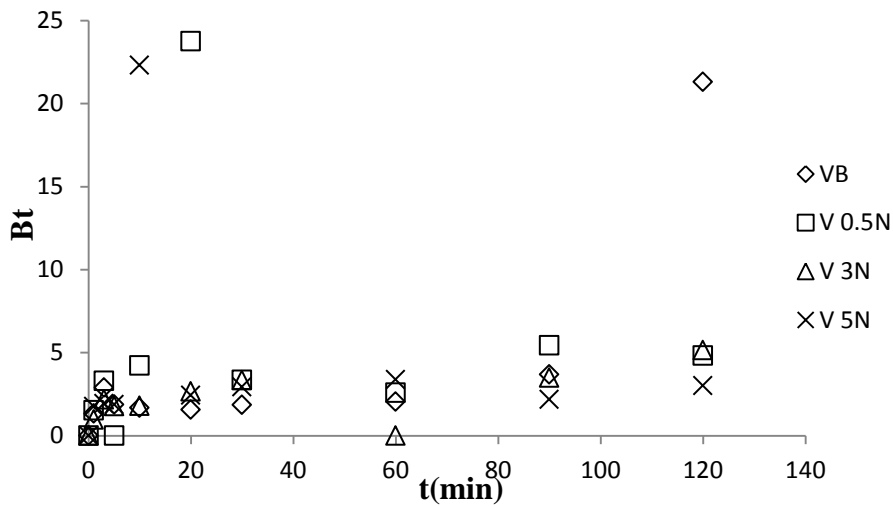


Figure 14 : Application du modèle de diffusion de Boyd à l’adsorption du BM.

Les courbes obtenues (figure 14) montrent que ce modèle ne convient pas dans le cas de la rétention du bleu de méthylène par la vase brute ou modifiée chimiquement. En conséquence, le phénomène d’adsorption n’est pas essentiellement limité par le transfert externe.

Tableau 8: Paramètres cinétiques du modèle de Boyd

Adsorbant	Modèle de Boyd				
	Equations	Qe exp (mg/g)	Ks(min ⁻¹)	R ²	E.R.M(%)
V B	Y=0,1146x-0,0586	1,551	0,1146	0,6056	107,584
V (0.5N)	Y=0,012x+4,4983	147,82	0,012	0,0054	315,966
V (3N)	Y=0,0247x+1,3013	6,037	0,0247	0,4177	94,655
V (5N)	Y=-0,0175x+4,777	195,33	0,0175	0,0131	480,188

D'après les résultats du tableau 8, nous remarquons que les quantités adsorbées calculées sont très éloignées de celles trouvées expérimentales. Par ailleurs, les valeurs du coefficients de détermination sont faibles, ce qui confirme la non validité du modèle

IV.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'influence de la concentration initiale du BM et la température (25°C, 40°C et 55°C) sur la quantité adsorbée est représenté dans les figures15, 16, 17 et 18, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de bleu de méthylène restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L).

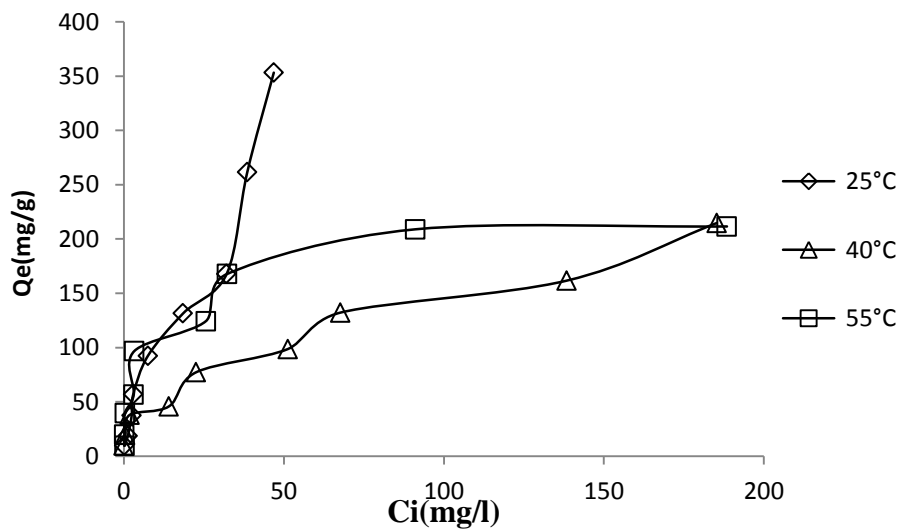


Figure 15 : effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par le vase brute.

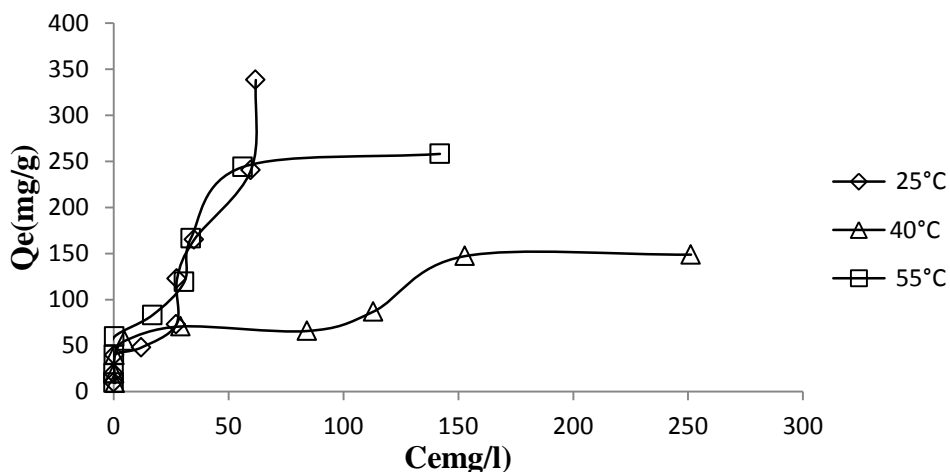


Figure 16 : Effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par la vase modifiée (0.5N).

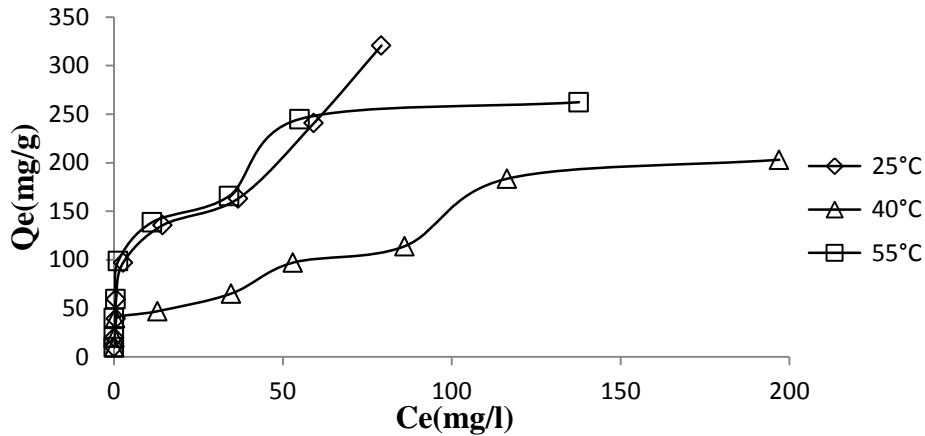


Figure 17 : Effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par le vase modifiée (3N).

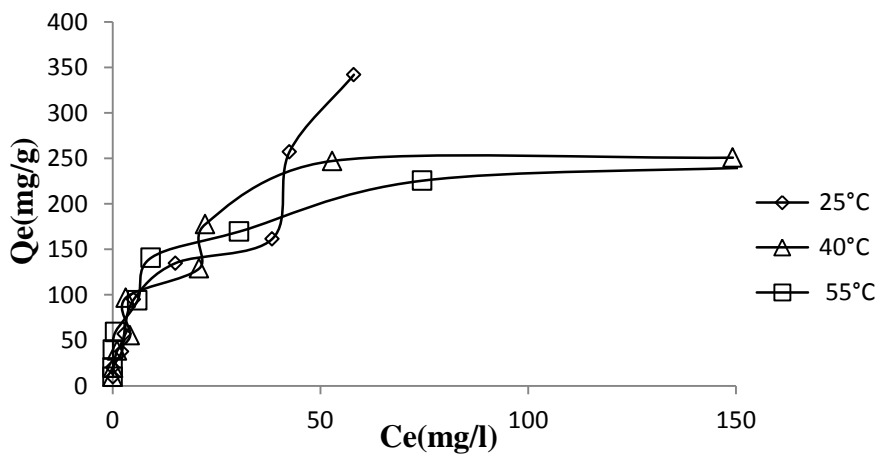


Figure 18 : Effet de la concentration initiale du BM sur s'adsorption par le vase modifiée (5N).

Selon la classification de **Giles et al**, les isothermes obtenues sont en forme de L. La courbure initiale montre que le polluant a une affinité élevée pour la surface, tandis que la pente diminue régulièrement avec une augmentation de la concentration. Les isothermes indiquent que la quantité adsorbée diminue de 25 à 40 °C, puis on augmente à 55°C pour tous les matériaux. Cependant, l'adsorption maximale se produit à 55 °C. Ces résultats montrent que l'adsorption est exothermique dans la plage de 25 à 40 ° C, puis est endothermique. L'augmentation de l'absorption de BM de 40 à 55 ° C peut être attribuée soit à une augmentation du nombre de sites actifs en surface disponibles ou une augmentation de la mobilité des cations de B.M. (**Echeverria, 2005**)

IV.5. Affinité d'adsorption :

L'affinité d'adsorption est la quantité du bleu de méthylène adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différents vases, mesurée à 55°C, est représentée par la figure 19.

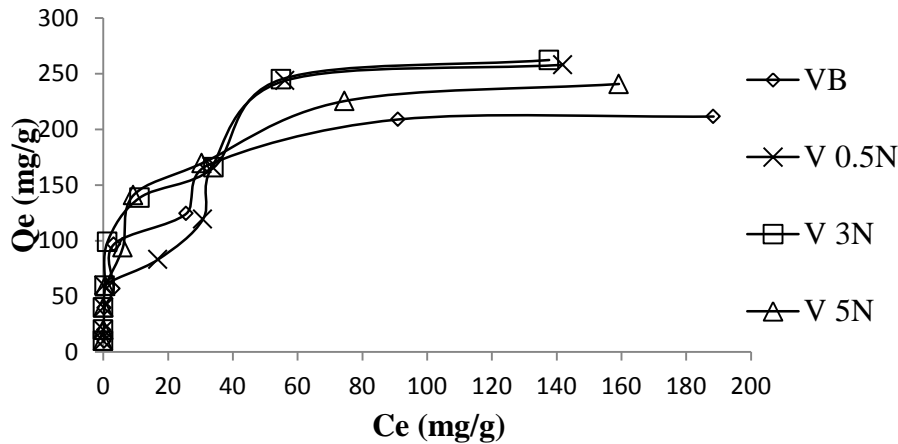


Figure 19 : Affinité d'adsorption du B.M par la vase brute et la vase modifiée (0.5N, 3N, 5N) à 55°C.

Nous remarquons que Vase (3N) présente la plus grande affinité, tandis que la vase brute manifeste la plus petite capacité de fixation du bleu de méthylène, cela montre que le traitement chimique a provoqué des changements considérables au sein de la vase. La séquence suivie est la suivante :

$$V (3N) > V (0,5N) > V(5N) > VB$$

IV.6. Modélisation de l'équilibre d'adsorption :

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales ($C_0 = 10$ à 400 mg/L), et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption du BM par la vase brute (VB) et modifiée (0.5N, 3N, 5N) trois modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Temkin, Langmuir et Freundlich.

IV.6.1 .Modèle de Temkin

La linéarisation du modèle de Temkin permet de tracer la droite Q_e en fonction de $\ln C_e$ (voir l'annexe 11, 12 et 13).

Cette linéarisation est donnée par l'équation suivante.

$$Q_e = \frac{RT}{bT} \ln K_T + \frac{RT}{bT} \ln C_e$$

Les paramètres de ce modèle sont représentés dans le tableau 10. D'après le tableau ci-dessous, on constate que ce modèle ne décrit pas nos isothermes d'adsorption vu les faibles valeurs du coefficient de corrélation R^2 et l'erreur relative moyenne élevée.

Tableau 9 : Les paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Temkin						
matériaux	T(°C)	Equation d'isothermes	B_t	K_T	R²	Erm (%)
V B	25	y=0,017x+0,0117	0,0215	0,0033	0,722	/
	40	y=0,0018x+0,0168	0,0074	0,00032	0,713	81,44
	55	y=0,0108x+0,0097	0,0106	0,00059	0,940	35,85
V (0,5N)	25	y=0,0072x+0,0077	0,0122	0,00086	0,556	80,26
	40	y=0,0168x+0,0156	0,0062	0,00019	0,766	43,36
	55	y=0,008x+0,0047	0,0104	0,00073	0,807	38,64
V (3N)	25	y=0,0037x+0,0203	0,016	0,001	0,838	41,64
	40	y=0,0122x+0,0088	0,007	0,00027	0,717	45,65
	55	y=0,0055x+0,0052	0,015	0,00073	0,888	25,50
V (5N)	25	y=0,0014x+0,0175	0,013	0,0011	0,640	95,04
	40	y=0,0032x+0,0128	0,012	0,00084	0,832	82,70
	55	y=0,032x+0,0066	0,0099	0,00084	0,947	33,04

IV.6.2. Modèle du Langmuir :

Le modèle de Langmuir est donné par la relation suivante :

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

Pour vérifier la validité de ce modèle, On a tracé $1/Q_e$ en fonction $1/C_e$ (voir l'annexe 14, 15 et 16). Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir, relatives aux isothermes d'adsorption du bleu de méthylène, sont représentés dans le tableau 10.

Nous remarquons que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption du BM, comparativement au modèle de Temkin

Tableau 10 : Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Langmuir						
matériaux	T (°C)	Equation d'isothermes	Q _m (mg/g)	K _l	R ²	E _{rm} (%)
V B	25	y=0,017x+0.0117	85,47	0,68	0,872	46,25
	40	y=0,0018x+0.0168	59,52	9,33	0,812	53,68
	55	y=0,0108x+0.0097	103,09	0,89	0,527	46,99
V (0,5N)	25	y=0,0072x+0,0077	92,87	0,72	0,953	44,46
	40	y=0,0168x+0,0156	64,1	0,92	0,365	43,88
	55	y=0,008x+0,0047	212,76	0,58	0,666	48,81
V (3N)	25	y=0,0037x+0,0203	49,26	5,48	0,074	55,35
	40	y=0,0122x+0,0088	113,63	0,72	0,866	40,94
	55	y=0,0055x+0,0052	92,3	0,94	0,944	16,06
V (5N)	25	y=0,0014x+0,0175	57,14	12,5	0,293	68,4
	40	y=0,0032x+0,0128	78,12	4	0,887	49,28
	55	y=0,032x+0.0066	151,51	2,06	0,988	22,97

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale du BM, à 25, 40 et 55°C et pH= 6, sont représentées sur les figures 20, 21, 22 et 23 respectivement. Pour tous les échantillons, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption du bleu de méthylène par les vases traitées chimiquement est un processus favorable.

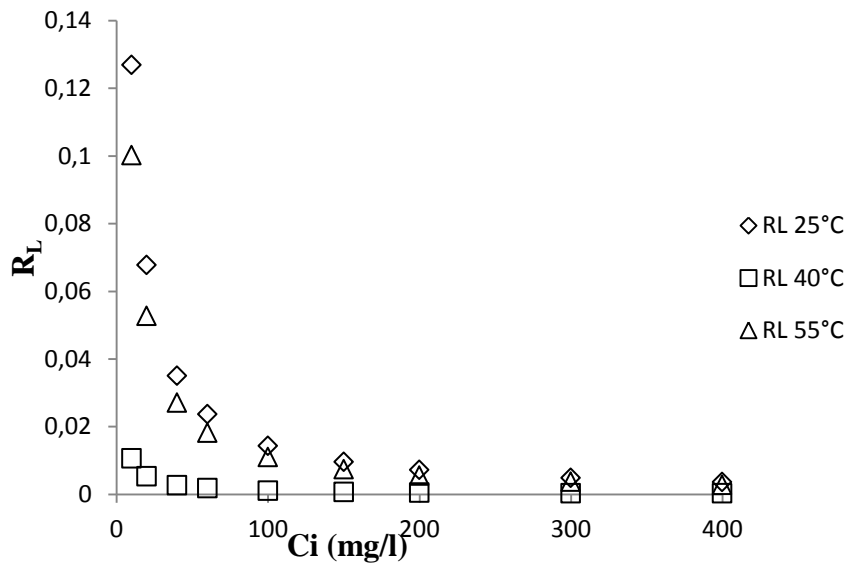


Figure 20: Représentation graphique du R_L pour Vase Brute.

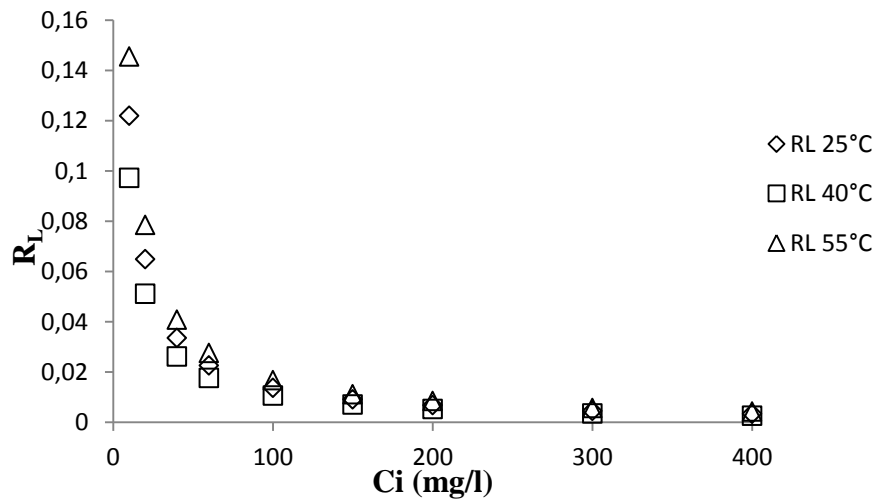


Figure 21: Représentation graphique du R_L pour V (0.5N).

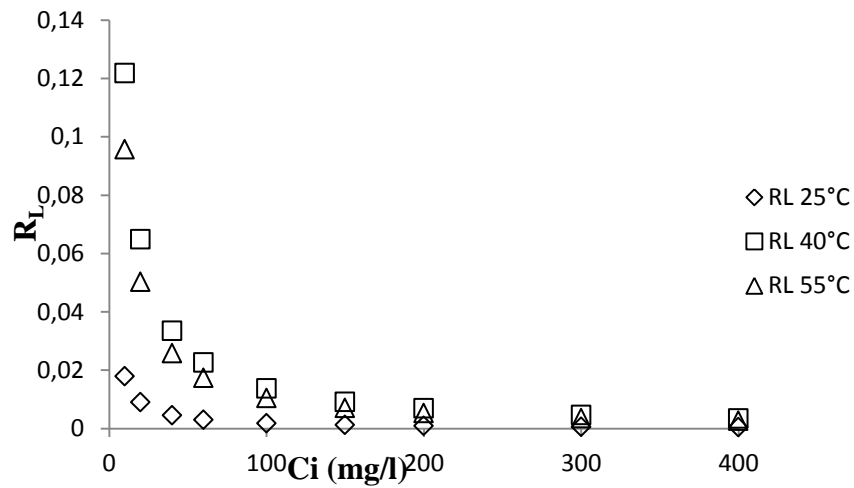


Figure 22: Représentation graphique du R_L pour V (3N).

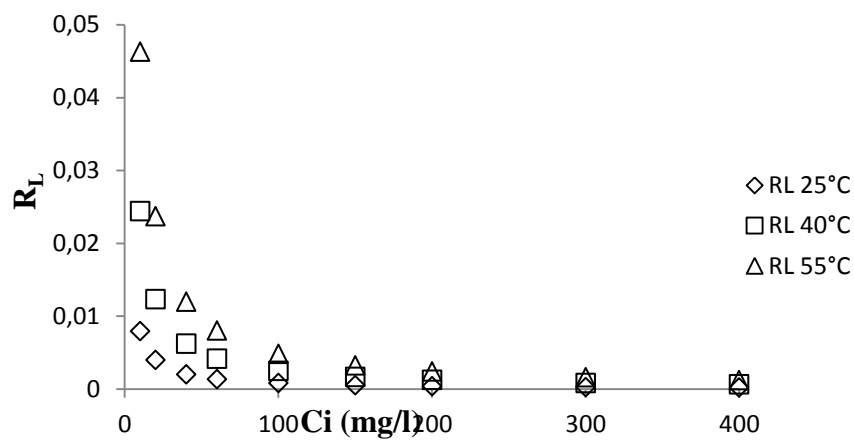


Figure 23: Représentation graphique du R_L pour V (5N).

IV.6.3. Modèle du Freundlich.

La validité de l'équation du Modèle Freundlich est testée en traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ (voir l'annexe 17, 18 et 19), sachant que ce modèle est donné par la formule suivante :

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln K$$

Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont représentés dans le tableau 11

Tableau 11 : Les paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Freundlich						
Matériaux	T (°C)	Equation d'isothermes	N	K_f	R^2	Erm (%)
V B	25	$y=0,017x+0,0117$	58,82	0,0318	0,966	19,3
	40	$y=0,0018x+0,0168$	555,5	0,0456	0,957	16,87
	55	$y=0,0108x+0,0097$	92,59	0,0263	0,809	31,48
V (0,5N)	25	$y=0,0072x+0,0077$	138,8	0,0209	0,836	41,23
	40	$y=0,0168x+0,0156$	95,52	0,0424	0,77	35,76
	55	$y=0,008x+0,0047$	125	0,0127	0,834	37,03
V (3N)	25	$y=0,0037x+0,0203$	270,2	0,0551	0,755	50,82
	40	$y=0,0122x+0,0088$	81,96	0,0239	0,768	40,18
	55	$y=0,0055x+0,0052$	181,8	0,0141	0,644	60,22
V (5N)	25	$y=0,0014x+0,0175$	714,2	0,0475	0,888	31,35
	40	$y=0,0032x+0,0128$	312,5	0,0347	0,962	16,94
	55	$y=0,032x+0,0066$	31,25	0,0179	0,939	20,42

D'après le tableau 11, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur, comparativement aux modèles de Temkin et Langmuir.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K_F , diminue à 55°C selon la séquence:

$$V B > V(5N) > V(3N) > V(0,5N)$$

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de l'adsorbant. Quelque soit l'échantillon considéré, le paramètre n est supérieur à l'unité; ce qui est le signe d'une adsorption favorable.

IV.7.Calculs des grandeurs thermodynamique :

A partir des figures 24, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Le tableau 12 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des vases modifiées par traitement chimique.

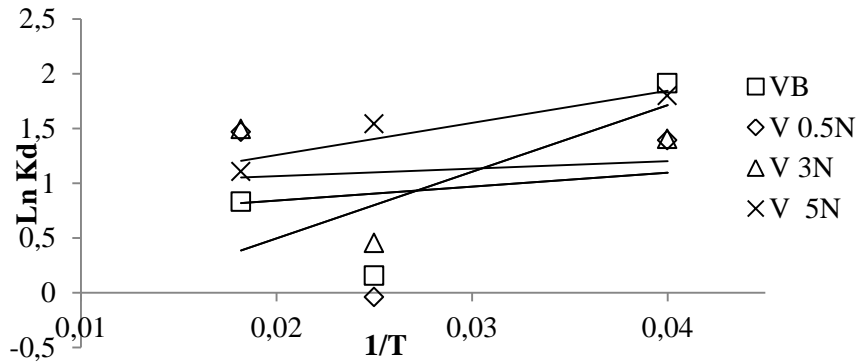


Figure 24 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Les valeurs obtenues sont assez fiables, car les coefficients de détermination sont convenables. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole].

Tableau 12 : Les grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques				
Adsorbant	ΔS (KJ/mol. K)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	
V Brute	-0.0000863	-0.5052	25°C	-0,47948
			40°C	-0,47819
			55°C	-0,47689
V (0.5N)	0.004873	-0.10621	25°C	-1,55836
			40°C	-1,63146
			55°C	-1,70455
V (3N)	0.007696	-0.057468	25°C	-2,35088
			40°C	-2,46632
			55°C	-2,58176
V (5N)	0.005562	-0.244007	25°C	-1,90148
			40°C	-1,98491
			55°C	-2,06834

Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité du processus de physisorption. L'énergie libre diminue avec la température, ce qui a pour conséquence d'accentuer le caractère spontané du processus de fixation du de bleu de méthylène et de d'augmenter la quantité adsorbée. Les valeurs négatives de ΔH , montrent la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation BM sur la surface des vases modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup désordonné ($\Delta S > 0$) à l'exception VB.

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études menées afin de faire face au problème de pollution des eaux par la valorisation des vases issues de barrage chaurfa. Pour cela, on a réalisé une étude comparative entre la vase brute et traitée chimiquement par l'acide chlorhydrique (HCl) vis-à-vis la rétention du bleu de méthylène, Ce processus défini par l'adsorption.

Dans cette étude, différents paramètres ont été étudiés, la masse l'adsorbant (la vase), l'effet de pH, les concentrations initiales de l'adsorbat (BM), la cinétique d'adsorption et l'étude des isothermes et thermodynamiques d'adsorption, Les résultats obtenus nous permettant de tirer les conclusions suivantes :

La meilleure quantité adsorbée à l'équilibre est remarquée pour un rapport solide/liquide égale à 1 et cela pour l'ensemble des échantillons.

Le pH a peu influence sur la rétention du bleu de méthylène par les différents échantillons, la plus grande quantité adsorbée à l'équilibre est remarquée pour un pH=6.

Temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par la vase brute ou modifiée est estimé de 2h.

Pour les modèles cinétiques, Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec de très grands coefficients de régression.

L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par les différents échantillons est de type L (Langmuir) selon la classification de Gille et al. Ces isothermes sont mieux décrites par le modèle de Freundlich.

L'étude thermodynamique montre que les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité du processus de physisorption, Les valeurs négatives de ΔH , montrent la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation BM sur la surface des vases modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup désordonné ($\Delta S > 0$) à l'exception VB.

En fin, à partir des résultats obtenus nous pouvons affirmer que la vase utilisée comme un adsorbant efficace pour l'élimination des composés organiques comme le bleu de méthylène. L'abondance naturelle de ce matériau et faibles coûts des investissements pourrait offrir une bonne alternative des autres adsorbants plus coûteux tels que le charbon actif, zéolithe.

Références

Bibliographiques

Références bibliographiques

Bauer, (2001) : photochimie photobiol, Ed. chem, 92.

Belkassa K, Bessaha F, Marouf– Khalifa K, (2013) : Physicochemical and adsorptive properties of a heat - treated and acid - leached Algerian halloysite, P 27.

Benamraoui .F , (2014) : Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, memoire de magister d'université FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE) p5.

Benarbia .D,et Boudjella .A, Daham, A. (2009) : Effet du traitement thermique d'une halloysite sur l'adsorption de bleu de méthylène, memoire de fin d'études d'Université Ibn khaldoun de Tiaret, pp20-24.

Bestani .B , Benderdouche .N, Benstaali. B, Belhakem. M ,Addou. A ,(2008) : Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant, Bioresource Technology, pp83 44

Bourrinet. P, Ramad. f, Guilloud. M, (1999) :pollution, article,p68.

Chauvin.C, Genin. B, Ménard.F :(2003) : cours d'eau et indices biologiques, Ed. Educagri edition, Dijon, pp37-39.

Chitour C.E. (2004). Physicochimie des surfaces. Office des publications universitaires p: 87-100.

Chitour C.D, (1992) : Physico-chimie des surfaces. Edition Polytechnique. Alger. ecole national. P 9.

Colloque européen, (1990) : la gestion de l'eau, Ed. Paris, p 241.

Gaid A, (1984): Epuration biologique des eaux uses urbaines, Ed. OPU,p27.

Giles C.H, Mceman T.H, Nakhwa S.N et Smith D. (1960). Studies in adsorption.XI.A system of classification of solution adsorption isotherm and it suses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. journal of chemical society, 3972- 3993.

Goudet. P et kowalski. A(2011) : physique et chimique, Ed. educagri edition, Dijon, p 17.

Griffiths,J ,(1984) :developments in the light absorption properties of dyes-color andphotochemical reaction .in: developments in thechemistry and technology of organic dyes. Society of chemistry industry,Ed. Oxford, pp1-30.

Hadjboussada.H, Zouaoui.F, (2014), biofilm a E.Coli :application à la fixation d'halloysite polluant , mémoire de fin d'étude , d'universite IBN KHALDON de Tiaret.pp20,24.

Hattabe. J, (2004) : Etude de l'adsorption des métaux lourds (Cr^{+2} , Cd^{+2})par le charbon du bois, mémoire magistère de l'université de Tiaret, p76.

Koller, 2005 : traitement des pollutions industrielles : eau, air, déchets, sol, boues, Ed. Techniques et ingénierie serie Environnement et sécurité, pp 4-22.

Mechati.F, (2006) : Etude des paramètres physico-chimiques avant et après traitements des rejets liquides de la raffinerie de SKIKDA, Mémoire de magistère d'université du 20 Aout 1955 SKIKDA p150.

Mouaziz.S, (2012) : preparatio et caracterisation des bentonites modifiees Par des sels de bio-inidazoli um application à l'adsorption du beu telon, mémoire de la fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master en chimie d' universite Abou Boubekr-blkaid Tlemcen P23.

Nafissa.B,(2008) : etude sur laqualité de l'eau potable et risques potentiels sur la santé cas de la ville de BATNA, mémoire magistère de l'université de Batna, pp102-103.

Perrin. R, et Sharif .J, (1993) : chimie industrielle. Tome2Ed.Masson, paris, p 661.

Prescott H-K, (2003) : Microbiologie. Ed Boeck and larcier.p1137.

Ramade F, (1998) : Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales, Ed. Paris, p 754.

Rodier.J, (2009) : L'analyse de l'eau, Ed.Dunod, Paris,pp 33-36-986.

Saidi.F,(2013) : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation,Mémoire de MAGISTE d' Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM,pp3-10.

Semcha.A, (2015): séminaire sur les enjeux des sédiments et leur valorisation dedans les matériaux de construction, valorisation d'une brique.

Serbah.B, (2011) : Etude et valorisation des sédiments de dragage du barrage BAKHADDA-Tiaret, Mémoire de Magister en Génie civil , pp21 -22.

Valiron.F, (1990): Gestion des eaux. Principes, moyens, structure, Ed. Ponts et chaussées, p 57.

Valiron.F (1994) : Mémento du gestionnaire d'alimentation en eau et de l'assainissement, Ed.Lavoisier. Paris,p 819

Vandevenne.I,(1982) : gestion des eaux usées urbaines et industrielles,Ed.TEC&DCO,p14.

Weber. W, Ginley. M, et Katz. L(1991) : Water Res, Ed. Wiley & Sons, TEC&York, pp25-30.

Winnacker. k et Kuchler. L, 1969 : chimie Organique, Ed. eyrolles .p695.

Yahiaoui.N, (2012), étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, étude de Mémoire de magistère d'université MOULOUD MAMMERI TIZI OUZOU), PP : 48-49.

Annexes

Annexes 01 : la longueur d'onde

Longueur d'onde λ (nm)	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690
Abs(A)	0,387	0,538	0,737	0,872	0,867	0,864	0,992	1,214	1,4	1,324	0,791	0,332

Annexes 02 : la courbe d'étalonnage

C _{BM} (mg /l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs	0,206	0,379	0,553	0,694	0,665	0,923	1,02	1,152	1,234	1,4

Annexes 03 : rapport solide liquide

R(S/L)	Q _e (mg/g)			
	brute	0.5N	3N	5N1
1	33,82	39,3642018	39,7650311	39,122322
2	18,59	19,9930891	20	18,9149965
3	13,20333333	13,3333333	13,3287261	13,3333333
4	9,9725	9,99136144	10	9,74084312
5	7,978	8	7,99032481	7,99170698
6	6,61	6,66666667	6,66666667	6,66666667
7	5,694285714	5,71329845	5,71428571	5,7063876
8	4,995	5	5	4,99049758
9	4,435555556	4,44060508	4,43830147	4,44444444
10	3,994	4	4	4

Annexes 04 : effet du pH

pH	Q _e (mg/g)			
	Brute	0.5N	3N	5N
2	40	39,9930891	39,9101589	39,585349
4	39,7995853	40	39,9861783	39,9447132
6	39,9447132	39,9930891	39,8825155	40
8	39,8479613	39,9308915	40	39,8963372
10	39,8963372	39,9308915	39,9585349	39,8894264

Annexes 05 : le temps de contact

T (min)	Qe(mg/l)			
	Brute	0.5N	3N	5N
1	32,259848	35,162405	32,259848	35,3213545
3	36,2266759	38,9011748	37,1803732	35,9018659
5	34,2709053	40	36,0400829	35,7290947
10	33,6212854	39,4125777	36,0539046	39,032481
20	33,2135453	39,7650311	38,1064271	37,0628887
30	34,194886	38,9426399	38,8804423	37,8092605
60	34,7339323	38,0304077	39,7166551	38,8527989
90	36,88320663	39,6613683	38,9979267	36,544575
120	37,4429855	39,5715273	39,5784381	37,8991016

Annexes 06 : isotherme d'adsorption du BM à 25°C

C ₀ (mg/l)	Brute		0.5N		3N		5N	
	Ce mg/l	Qe mg/g	Ce mg/l	Qe mg/g	Ce mg/l	Qe mg/g	Ce mg/l	Qe mg/g
10	0,179	9,82	0,08 2	9,917	0	10	0,096	9,903
20	1,243	18,75	0,145	19,85	0,13	19,861	0,027	19,972
40	2,45	37,54	0,29	39,709	0,608	39,39	2,211	37,78
60	2,95	57,049	12,05	47,94	0,59	59,405	2,79	57,208
100	7,53	92,46	27,22	72,77	2,72	97,27	0,0005	99,99
150	18,52	131,47	27,57	122,42	14,40	135,59	15,134	134,86
200	32,13	167,86	35,038	164,96	36,80	163,19	0,0057	199,99
300	38,562	261,43	59,709	240,29	59,19	240,8	42,778	257,22
400	46,85	353,14	61,85	338,14	79,19	320,8	58,051	341,94

Annexes 07: Isothermes d'adsorption du BM à 40°C

C ₀ (mg/l)	Brute		0.5N		3N		5N	
	Ce mg/l	Qe mg/g	Ce mg/l	Qe mg/g	Ce mg/l	Qe mg/g	Ce mg/l	Qe mg/g
10	0,02	9,97	0,65	9,34	0,16	9,83	0,034	9,96
20	0,48	19,51	0,31	19,68	0,2	19,79	0,21	19,78
40	1,87	38,12	0,53	39,46	0,4	39,59	1,14	38,85
60	14,09	45,9	4,82	55,17	12,95	47,04	4,24	55,75
100	22,63	77,36	29,23	70,76	34,76	65,23	3,17	96,82
150	51,27	98,72	84,17	65,82	52,97	97,02	20,87	129,12
200	67,72	132,27	113,06	86,93	86,04	113,95	22,32	177,67
300	138,35	161,64	152,9	147,09	116,44	183,55	52,86	247,13
400	185,27	214,72	251,27	148,72	196,95	203,04	149,23	250,76

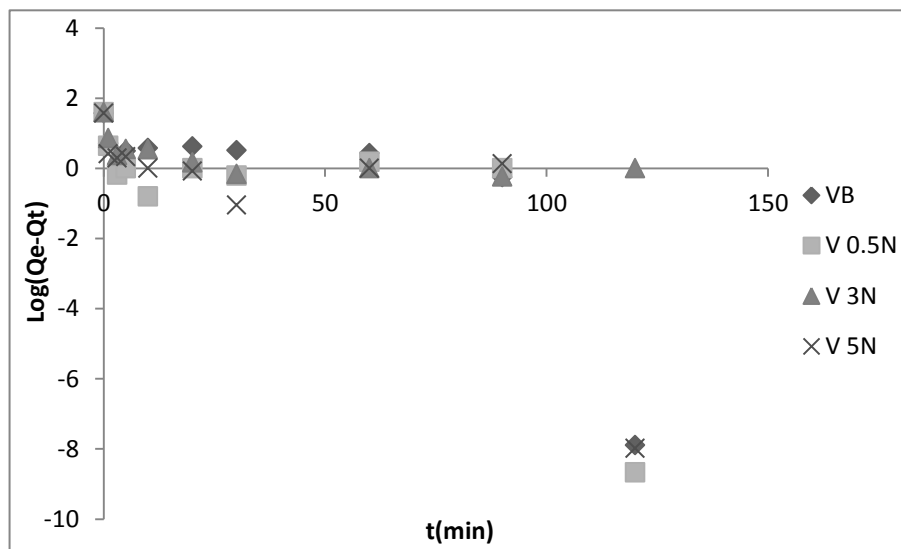
Annexes 08 : Isothermes d'adsorption du BM à 55°C

C ₀ (mg/l)	Brute		0.5N		3N		5N	
	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce (mg/l)	Qe (mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)	Ce(mg/l)	Qe(mg/g)
10	0,28	9,71	0,145	9,85	0	10	0,034	9,96
20	0,16	19,83	0,131	19,86	0	20	0,076	19,92
40	0,33	39,66	0,179	39,82	0	40	0,131	39,86
60	3,109	56,89	0,336	59,66	0,463	59,53	0,68	59,31
100	3,25	96,74	16,897	83,1	1,243	98,75	6,02	93,97
150	25,63	124,36	30,753	119,24	11,29	138,7	9,26	140,7
200	32,23	167,76	33,58	166,41	34,13	165,8	30,47	169,5
300	91,08	208,91	56,18	243,81	55,01	244,9	74,53	225,4
400	188,45	211,54	141,98	258,01	137,6	262,3	159,2	240,7

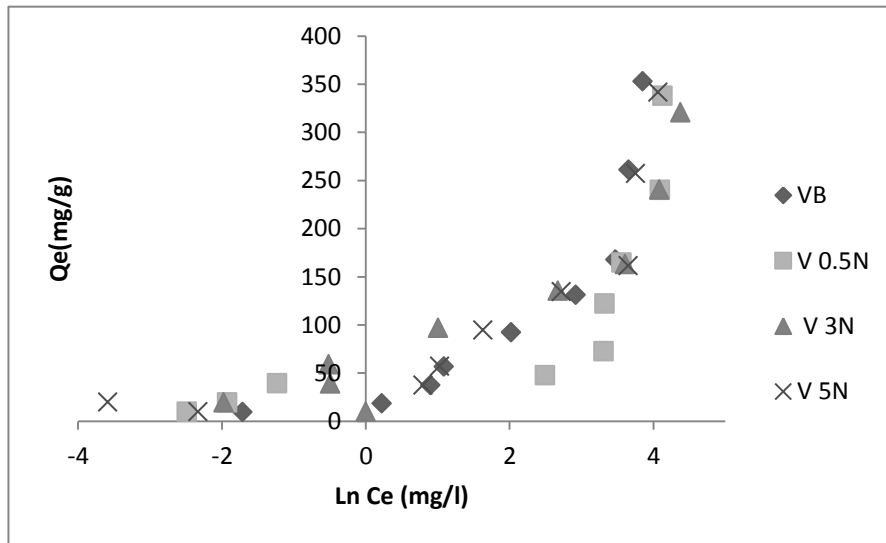
Annexes 9 : coefficient de séparation R_L

matériaux	T °C	R_L								
		10	20	40	60	100	150	200	300	400
V B	25°C	0,126	0,067	0,035	0,023	0,014	0,009	0,007	0,004	0,003
	40°C	0,0106	0,005	0,002	0,001	0,001	0,0007	0,0005	0,0003	0,0002
	55°C	0,1	0,052	0,027	0,018	0,011	0,007	0,005	0,003	0,002
V (0.5N)	25°C	0,121	0,064	0,033	0,022	0,013	0,009	0,006	0,004	0,003
	40°C	0,097	0,051	0,026	0,017	0,010	0,007	0,005	0,003	0,002
	55°C	0,145	0,078	0,040	0,027	0,016	0,011	0,008	0,005	0,004
V (3N)	25°C	0,017	0,009	0,004	0,003	0,001	0,001	0,0009	0,0006	0,0004
	40°C	0,121	0,064	0,033	0,022	0,013	0,009	0,006	0,004	0,003
	55°C	0,095	0,050	0,025	0,017	0,010	0,007	0,005	0,003	0,002
V (5N)	25°C	0,007	0,003	0,001	0,001	0,0007	0,0005	0,0003	0,0002	0,0001
	40°C	0,024	0,012	0,006	0,004	0,002	0,001	0,001	0,0008	0,0006
	55°C	0,046	0,023	0,011	0,008	0,004	0,003	0,002	0,001	0,001

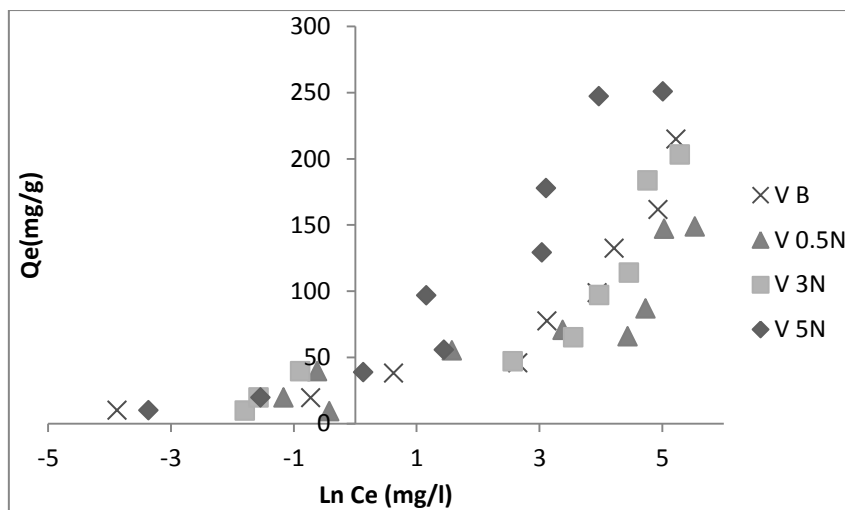
Annexe 10 : Application du modèle pseudo-ordre 1 à l'adsorption du BM.



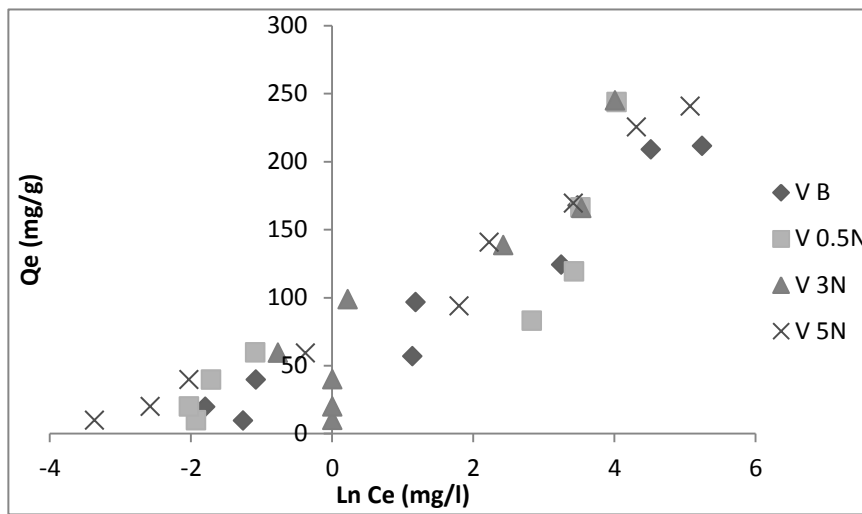
Annexe 11 : Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du BM par la vase brute et modifiée à 25°C.



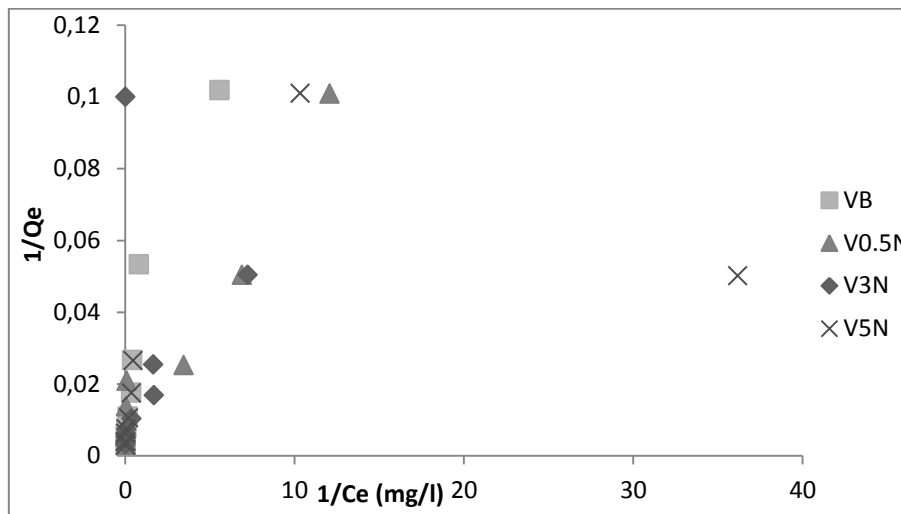
Annexe 12 : Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du BM par la vase brute et modifiée à 40°C.



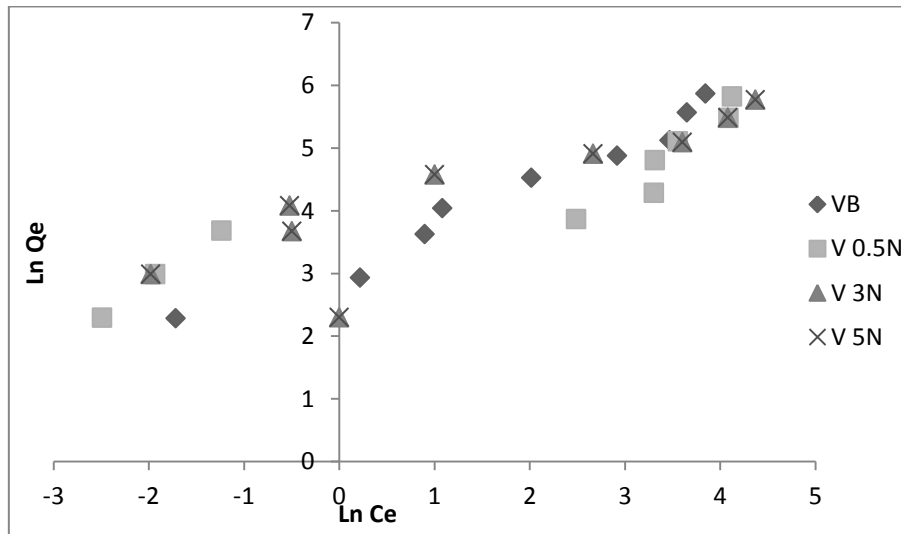
Annexe 13 : Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption du BM par la vase brute et modifiée à 55°C.



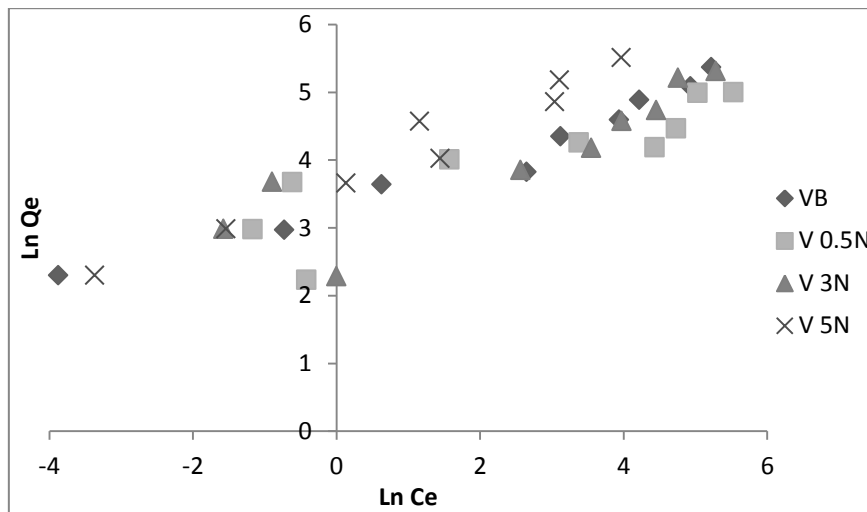
Annexe 14 : Modèle linéaire de LANGMUIR pour l'adsorption du BM par les vases [VB, V (0.5N), V (3N) et V (5N)] à 25°C.



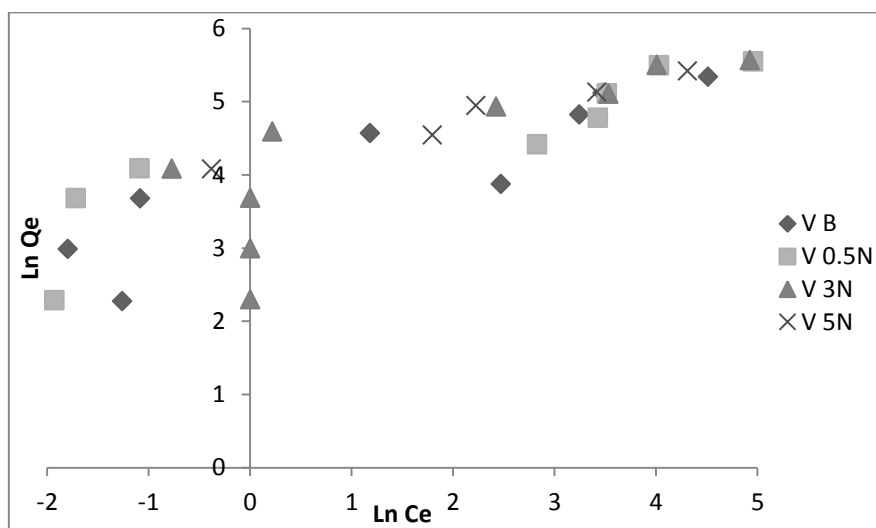
Annexe 17 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du BM par les vases [VB, V (0.5N), V (3N) et V (5N)] à 25°C.



Annexe 18 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du BM par les vases [VB, V (0.5N), V (3N) et V (5N)] à 40°C.



Annexe 19 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du BM par les vases [VB, V (0.5N), V (3N) et V (5N)] à 55°C.



Résumé

Pour une nouvelle méthodologie de la **valorisation** de la **vase** issue du barrage chaurfa, on a proposé l'utilisation de cette dernière comme un **adsorbant** pour traiter une eau contaminée par un polluant organique toxique qui est le **bleu de méthylène**.

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption de ce colorant par la vase brute et traitée chimiquement par HCl à différentes concentrations (0,5N, 3N et 5N). Une série d'expérience a été réalisé afin d'étudier l'influence de certain paramètres sur la capacité d'adsorption tels que : la masse d'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concertation initiale du colorant et la température.

Les résultats obtenus montrent qu'ya une meilleure rétention du bleu de méthylène est obtenue à une masse 0.02g de vase, à pH=6 avec un temps du contact 2h et cela pour l'ensemble des échantillons. Le modèle cinétique appliqué est celui du pseudo second ordre. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption. Les isothermes obtenues sont de type L (Langmuir) selon la classification de Gilles et al.

La thermodynamique d'adsorption prédise le passage d'une réaction de surface exothermique spontanée, de type physisorption, avec rétention des molécules du bleu de méthylène en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant

Mots clés : La vase, bleu de méthylène, adsorption, isotherme, polluant.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة استغلال الطمي الناتج عن سد الشرفى ، وذلك باستعماله كمثبت لمعالجة المياه الملوثة بالمواد العضوية السامة مثل أزرق المثلين وذلك بعد خضوعها للمعالجة كيميائية بواسطة HCL عند تراكيز مختلفة (0.5, 3, 5N).

مجموعة من تجارب تم لقيام بها لمعرفة تأثير بعض العوامل على الادمصاص منها : الكتلة , الحموضة , الزمن , التراكيز الابتدائية للتلون و درجة الحرارة , مصحوبة بدراسة حركية , دراسة ايزوترم الادمصاص و دراسة ترموديناميكية .

أظهرت النتائج المتحصل عليها أن افضل ادمصاص للأزرق المثلين يكون عند كتلة 0.02 غ , درجة الحموضة 6 ، زمن التوازن 2سا . كما اظهرت النتائج ان الدراسة الحركية تتبع بصفة جيدة نموذج pseudo-second ordre . ايزوترم الادمصاص تتبع نموذج لنقمور حسب تصنيف جيل .

ادمصاص أزرق المثلين غير لحظي , ماص للحرارة و غير منظم .

الكلمات المفتاحية : الازرق المثلين , الطمي , الإدمصاص , ايزوترم الادمصاص , ملوث .