

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Ecole Nationale Polytechnique**



***LAVALEF***

**Département de Génie Chimique**  
**Laboratoire de La Valorisation des Energies Fossiles**  
**Mémoire de Projet de Fin d'Etudes**  
**Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique**

**Thème**

**Etude de l'adsorption de colorants textiles  
par un adsorbant d'origine minérale**

Proposé et dirigé par :

Dr S.HADDOUM

Dr F.MEZIANI

Etudié par :

Mlle. Yasmine ANCER

Mlle. Naziha GOUGAM

Soutenu le 18 Juin 2016, devant le jury composé de :

Présidente	Mme A.MEFTI	Maitre de Conférences A	ENP
Examinatrice	Mme F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. KIES	Maître de Conférences B	ENP
Promotrice	Mme S.HADDOUM	Maître de Conférences B	ENP
Promotrice	Mme F.MEZIANI	Maître Assistante A	ENP

ENP 2016

## ***Remerciements***

Nos vifs remerciements vont à Mme Mefti qui nous fait l'honneur de présider notre jury,

Nous remercions également Mme Mohellebi et Mlle Kies qui ont bien voulu nous accorder de leur temps afin d'évaluer le présent travail,

Nous tenons à remercier chaleureusement Mmes Haddoum et Meziani, nos encadreurs, pour leur disponibilité et leurs conseils éclairés qui nous ont guidées tout au long de l'élaboration de ce projet,

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans la formation de qualité et le savoir qui nous a été transmis tout au long de ces trois dernières années de spécialité par tous les enseignants du département du Génie Chimique,

Nous exprimons notre profonde reconnaissance aux membres des départements des Mines et de Métallurgie pour leur accueil et la mise à notre disposition des équipements requis pour la réalisation de ce travail,

Nos plus sincères remerciements s'adressent à nos familles, qui ont su apporter leur soutien et encouragement,

A tous nos amis, toujours présents, qui à leur manière ont su rendre les moments difficiles plus agréables à vivre, un énorme merci,

Parmi eux, nous citons Ilhem, qui nous a beaucoup apporté grâce à sa patience, son écoute et ses précieux conseils,

Nous terminons en remerciant toute notre promotion du génie chimique, avec qui nous avons partagé tant de moments mémorables.

## ملخص:

النفايات السائلة الصادرة عن صناعة الغزل والنسيج تحتوي على جزيئات الصبغة أكثرها سمية، إزالتها بالطرق التقليدية غير كافية في بعض الأحيان بسبب التحلل البيولوجي المتدني. يستند أسلوب العلاج المقترح في هذا العمل على عملية الإمتزاز باستخدام البنتونيت المتوفرة محليا .

تمت دراسة قدرة إمتزاز هذه الطين على ثلاثة أصباغ: أزرق الميثيلين، أصفر البيزاترين و أحمر البالانيل تحت تأثير عدة عوامل تجريبية: وقت الإتصال، كتلة الطين و التفعيل الحراري و الكيميائي بهدف تحسين فعالية عملية الإمتزاز. نمذجة النتائج التجريبية المتحصل عليها سمحت بوصف حركية الإمتزاز بشبه ثانية النظام.

من أجل تركيز أولي 100 مع/ل تم الحصول على معدلات إزالة مرتفعة نسبيا، لأوقات قصيرة و كتل منخفضة. هذا يقودنا إلى استنتاج أن هذه الطريقة فعالة لعلاج المياه الملونة و يمكن إستغلالها على نطاق صناعي.

**الكلمات المفتاحية:** الأصباغ، الطين، البنتونيت، الامتزاز، خط التحاور.

## Abstract

Textile industry and tanneries effluents are charged of dyes particles mostly toxic. Their low biodegradability makes their removal by conventional methods sometimes inadequate.

The treatment method proposed in this work is based on the adsorption process using a bentonite having the advantage of being locally available.

The adsorption capacity of this clay was studied on three dyes: Methylene Blue, Bezathrene Yellow and Palanil Red, under the influence of certain parameters: time contact, adsorbent mass, thermal and chemical activation, aiming to optimize the process. The modeling of the experimental results showed that the adsorption is a spontaneous process and that a pseudo-second order model best describes the kinetics.

The optimized parameters allowed to get high rates of removal for a 100 mg.L<sup>-1</sup> colored initial concentration, this leads us to the conclusion that this process is effective and could be used at an industrial scale.

**Key words :** dyes, clay, bentonite, adsorption.

## Résumé

Les effluents issus de l'industrie du textile et des tanneries sont chargés de particules de colorants pour la plupart toxiques. Leur élimination par les procédés conventionnels s'avère parfois insuffisante dû à leur faible biodégradabilité.

La méthode de traitement proposée au cours de ce travail repose sur le procédé d'adsorption en utilisant une bentonite présentant l'avantage d'être localement disponible.

La capacité d'adsorption de cette argile a été étudiée sur trois colorants : le bleu de méthylène, le jaune bézathrène et le rouge palanil, sous l'influence de certains paramètres : temps de contact, masse d'adsorbant, activation thermique et chimique, avec pour objectif l'optimisation du procédé. La modélisation des résultats expérimentaux obtenus a permis de décrire l'adsorption comme étant un processus spontané et de cinétique de pseudo-second ordre.

Pour une concentration initiale de 100 mg.L<sup>-1</sup> de solutions colorées, les taux d'élimination sont relativement élevés et ce pour des temps courts et de faibles masses. Ce qui nous amène à la conclusion que ce procédé est efficace pour le traitement des eaux colorées, et pourrait être exploité à l'échelle industrielle.

**Les mots clés :** colorants, argiles, bentonite, adsorption.

## Table de matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

<b>Introduction générale.....</b>	<b>14</b>
<b>Chapitre I : Pollution et Industrie textile.....</b>	<b>16</b>
I.1. Introduction .....	17
I.2. Définition de la pollution de l'eau .....	17
I.3. Origine de la pollution.....	17
I.3.1 La pollution domestique .....	17
I.3.2 La pollution urbaine .....	18
I.3.3 La pollution agricole .....	18
I.3.4 La pollution industrielle .....	18
I.3.4.1 Description de l'industrie textile .....	19
I.3.4.2 Utilisation de l'eau dans l'industrie textile.....	20
I.3.4.3 Les problèmes de l'industrie textile liés à l'environnement.....	20
I.3. Conséquences de la pollution de l'eau.....	21
<b>Chapitre II : Généralités sur les colorants.....</b>	<b>23</b>
II.1 Introduction .....	24
II.2 Définition des colorants.....	24
II.3 Classifications des colorants.....	25
II.4 Toxicité des colorants .....	29
II.4.1 Les dangers évidents .....	30
II.4.2 Les dangers à long terme.....	30
II.5 Méthodes de traitement des effluents .....	31
II.5.1 Filtration sur membrane .....	32
II.5.2 Coagulation/floculation.....	32
II.5.3 Traitement biologique .....	33
II.5.3.1 Traitement aérobie .....	33
II.5.3.2 Traitement anaérobie .....	33
II.5.4 Traitement chimique.....	33
<b>Chapitre III : Adsorption .....</b>	<b>35</b>
III.1 Introduction .....	36
III.2 Types d'adsorption .....	36

III.2.1	L'adsorption physique .....	37
III.2.2	L'adsorption chimique .....	37
III.3	Facteurs influençant l'adsorption .....	37
III.3.1	La température.....	38
III.3.2	La nature de l'adsorbant.....	38
III.3.3	La nature de l'adsorbat.....	38
III.3.4	La surface spécifique.....	38
III.3.5	Le pH.....	38
III.3.6	La polarité .....	38
III.4	Processus d'adsorption .....	39
III.5	Cinétique d'adsorption .....	39
III.5.1	Modèles basés sur la composition des milieux .....	40
III.5.1.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	40
III.5.1.2	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	40
III.5.2	Modèles basés sur la diffusion moléculaire .....	41
III.5.2.1	Modèle de diffusion intraparticule.....	41
III.5.2.2	Modèle de la diffusion homogène de surface .....	41
III.6	Isothermes d'adsorption .....	41
III.6.1	Classification des isothermes d'adsorption .....	41
III.6.2	Modèles principaux d'isothermes d'adsorption .....	43
III.6.2.1	Isotherme de Langmuir .....	43
III.6.2.2	Isotherme de Freundlich.....	44
III.6.2.3	Isotherme linéaire de Nernst .....	44
<b>Chapitre IV</b>	<b>: Les argiles .....</b>	<b>46</b>
IV.1	Introduction .....	47
IV.2	Origine des argiles .....	48
IV.3	Structure des argiles.....	48
IV.4	Classification des argiles .....	48
IV.4.1	Classification par espacement des feuillets .....	49
IV.4.2	Classification par nombre de feuillets .....	50
IV.4.3	Classification par substitution atomique .....	50
IV.5	Les propriétés physico-chimiques des argiles .....	52
IV.5.1	Le pouvoir absorbant et adsorbant .....	52
IV.5.2	La propriété de gonflement .....	52
IV.5.3	Les propriétés colloïdales.....	52

IV.5.4	Les cations compensateurs et la capacité d'échange cationique .....	53
IV.5.4.1	Rôle des cations compensateurs.....	53
IV.5.4.2	Capacité d'échange cationique.....	53
IV.5.5	La surface spécifique.....	54
IV.6	La montmorillonite .....	54
IV.6.1	Les smectites .....	54
IV.6.2	Microstructure de la montmorillonite.....	55
IV.7	La bentonite .....	56
IV.7.1	La bentonite naturelle.....	57
IV.7.2	Activation de la bentonite.....	57
IV.7.2.1	L'activation thermique.....	57
IV.7.2.2	L'activation chimique .....	57
IV.7.2.3	Echange d'ions.....	58
IV.7.3	Utilisations de la bentonite .....	58
<b>Chapitre V</b>	<b>: Matériels et méthodes.....</b>	<b>60</b>
V.1	Introduction .....	61
V.2	Préparation de l'adsorbant : bentonite .....	61
V.3	Caractérisation de l'adsorbant .....	64
V.4	Description des adsorbats .....	64
V.2.1	Le bleu de méthylène .....	64
V.2.2	Le jaune bézathrène.....	65
V.2.3	Le rouge palanil.....	66
V.5	La technique d'analyse .....	66
V.6	Description des essais d'adsorption.....	67
V.6.1	Détermination des courbes d'étalonnage .....	67
V.6.2	Dispositif expérimental .....	69
<b>Chapitre VI</b>	<b>: Résultats et interprétations .....</b>	<b>71</b>
VI.1	Introduction .....	72
VI.2	Etude des paramètres physico-chimiques.....	72
VI.2.1	Effet du temps de contact .....	73
VI.2.2	Effet de la masse d'adsorbant.....	74
VI.2.3	Effet de l'activation thermique.....	76
VI.2.4	Effet de l'activation à l'acide chlorhydrique.....	77
VI.3	Modélisation de l'adsorption .....	78
VI.3.1	Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption.....	78

VI.3.1.1	Etude de la cinétique du pseudo premier ordre.....	78
VI.3.1.2	Etude de la cinétique du pseudo second ordre .....	79
VI.3.2	Les isothermes d'adsorption.....	81
VI.3.2.1	Modèle de Langmuir .....	82
VI.3.2.2	Modèle de Freundlich .....	82
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>87</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>89</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau II - 1 : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante</b> .....	25
<b>Tableau II - 2 : Classification chimique des colorants</b> .....	26
<b>Tableau II - 3 : Classification tinctoriale des colorants</b> .....	28
<b>Tableau II - 4 : Estimation des degrés de différents colorants aux fibres de textile</b> .....	31
<b>Tableau III - 1 : Les différents types d'isothermes</b> .....	42
<b>Tableau IV - 1 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile</b> .....	47
<b>Tableau IV - 2 : Classification des phyllosilicates</b> .....	51
<b>Tableau IV - 3 : Surface spécifique et minéraux argileux de quelques minéraux argileux</b> .....	54
<b>Tableau V - 1 : Caractéristiques de la bentonite de Maghnia</b> .....	64
<b>Tableau V - 2 : Caractéristiques du bleu de méthylène</b> .....	65
<b>Tableau V - 3 : Caractéristiques du jaune bézathrène</b> .....	65
<b>Tableau V - 4 : Caractéristiques du rouge palanil</b> .....	66
<b>Tableau VI - 1 : Paramètres d'adsorption suivant le modèle du pseudo-premier ordre</b> .....	78
<b>Tableau VI - 2 : Paramètres d'adsorption suivant le pseudo-second ordre</b> .....	79
<b>Tableau VI - 3 : Paramètres principaux des modèles de Langmuir et Freundlich</b> .....	83
<b>Tableau VI - 4 : Paramètres du modèle de Nersnt</b> .....	85



## Liste des figures

<b>Figure II - 1 : Domaine d'absorption de quelques couleurs .....</b>	<b>24</b>
<b>Figure II - 2 : Dangers des rejets textiles .....</b>	<b>30</b>
<b>Figure III - 1 : Schéma descriptif du phénomène d'adsorption .....</b>	<b>36</b>
<b>Figure III - 2 : Représentation de l'adsorption et de l'absorption.....</b>	<b>37</b>
<b>Figure III - 3 : Les différentes étapes de l'adsorption .....</b>	<b>39</b>
<b>Figure IV - 1 : Structure cristallographique de la montmorillonite .....</b>	<b>49</b>
<b>Figure IV - 2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite .....</b>	<b>55</b>
<b>Figure IV - 3 : Domaines d'utilisation des bentonites .....</b>	<b>59</b>
<b>Figure V - 1 : a - Concasseur à mâchoire/ b - broyeur FRITSCH Pulvérisette .....</b>	<b>61</b>
<b>Figure V - 2 : Dispositif de tamisage électrique.....</b>	<b>62</b>
<b>Figure V - 3 : Etuve Thermocenter .....</b>	<b>62</b>
<b>Figure V - 4 : Dispositif expérimental de l'activation à l'HCl.....</b>	<b>63</b>
<b>Figure V - 5 : Colorimètre Fisher Scientific .....</b>	<b>66</b>
<b>Figure V - 6 : Atténuation d'un faisceau lumineux à travers une solution colorée absorbante....</b>	<b>67</b>
<b>Figure V - 7 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (<math>\lambda_{\max}=440</math> nm) .....</b>	<b>68</b>
<b>Figure V - 8 : Courbe d'étalonnage du jaune bézathrène 5GF (<math>\lambda_{\max}=680</math> nm) .....</b>	<b>68</b>
<b>Figure V - 9 : Courbe d'étalonnage du rouge palanil (<math>\lambda_{\max}=680</math> nm) .....</b>	<b>68</b>
<b>Figure V - 10 : Dispositif expérimental de la mise en contact .....</b>	<b>69</b>
<b>Figure V - 11 : Centrifugeuse Hettich Universal 32.....</b>	<b>69</b>
<b>Figure VI - 1 : Variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact (<math>C_0=100</math> mg.L<sup>-1</sup>, m=0,1g, T° ambiante, w=400rpm, V=0,1L).....</b>	<b>73</b>
<b>Figure VI - 2 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport solide/liquide .....</b>	<b>74</b>
<b>Figure VI - 3 : Influence de la masse de bentonite sur le taux d'élimination des colorants (<math>C_0=100</math> mg.L<sup>-1</sup>, T° ambiante, w=400rpm, V=0,1L) .....</b>	<b>75</b>
<b>Figure VI - 4 : Influence de l'activation thermique de la bentonite (<math>C_0=100</math> mg.L<sup>-1</sup>, w=400rpm, V=0,1L) .....</b>	<b>76</b>
<b>Figure VI - 5 : Influence de l'activation à l'acide chlorhydrique de la bentonite (<math>C_0=100</math> mg.L<sup>-1</sup>, w=400rpm, V=0,1L) .....</b>	<b>77</b>
<b>Figure VI - 6 : Modèle du pseudo-premier ordre.....</b>	<b>78</b>
<b>Figure VI - 7 : Modèle du pseudo-second ordre.....</b>	<b>79</b>
<b>Figure VI - 8 : Modèle du pseudo-premier ordre pour le BM .....</b>	<b>80</b>
<b>Figure VI - 9 : Modèle du pseudo-second ordre pour le BM .....</b>	<b>80</b>
<b>Figure VI - 10 : Isotherme d'adsorption du BM .....</b>	<b>81</b>
<b>Figure VI - 11 : Isotherme d'adsorption du JB.....</b>	<b>81</b>
<b>Figure VI - 12 : Isotherme de Langmuir .....</b>	<b>82</b>
<b>Figure VI - 13 : Isotherme de Freundlich.....</b>	<b>82</b>
<b>Figure VI - 14 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théoriques pour le BM.....</b>	<b>83</b>
<b>Figure VI - 15 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théoriques pour le JB.....</b>	<b>84</b>
<b>Figure VI - 16 : Isotherme d'adsorption du RP .....</b>	<b>84</b>

## Liste des abréviations

%T : Pourcentage de transmission

Abs : Absorbance

BM : Bleu de méthylène

CEC : Capacité d'échange cationique

CO : Couche octaédrique

CT : Couche tétraédrique

JB : Jaune bézathrène 5GF

MES : Matières en suspension


OMS : Organisation Mondiale de la Santé

POA : Procédés d'oxydation avancée

RP : Rouge palanil

UV : Ultra-violet

w : vitesse d'agitation



*Introduction  
générale*

### Introduction générale

La contamination des ressources en eau par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité, qui se pose avec acuité suite à l'avancement industriel et technologique.

Les industries de différents secteurs (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, papeterie) sont à l'origine de cette pollution. Cependant l'industrie du textile et de tannerie demeurent en tête de liste de par leur utilisation de colorants synthétiques, qui une fois évacués dans l'environnement causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Ainsi, ces effluents nécessitent un traitement préalable permettant une diminution de leur toxicité avant d'être déversés dans le milieu naturel.

A cet effet, des techniques de traitements classiques ont été mises en œuvre. Elles font intervenir plusieurs procédés : chimiques (résines échangeuses d'ions, oxydation), biologiques (aérobie, anaérobie), mais aussi des procédés physico-chimiques (floculation/coagulation, filtration membranaires).

Parmi ces derniers se distinguent les procédés d'adsorption qui tendent à se développer rapidement, et sont de nos jours de plus en plus utilisés pour l'élimination des colorants présents dans les eaux résiduaires.

Plusieurs matériaux sous leurs formes naturelles ou modifiées, ont déjà été étudiés comme adsorbants de colorants. C'est ainsi que le charbon s'est avéré être un produit de choix en raison de sa capacité d'adsorption due à sa grande surface spécifique, mais ce dernier présente l'inconvénient d'être coûteux, en plus de son processus de régénération complexe. D'où la nécessité de se tourner vers d'autres adsorbants moins coûteux.

Dans cette optique, l'utilisation de la bentonite, un minéral argileux, présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et sa disponibilité locale.

Ce travail a donc pour objectif la purification des eaux usées issues de l'industrie textile et contenant des colorants non fixés, et ce en utilisant un adsorbant d'origine minérale qu'est la bentonite.

Pour ce faire, cette étude a été répartie en six chapitres :

- Les quatre premiers représentent une synthèse bibliographique rassemblant des généralités sur la pollution, les colorants, les argiles et les aspects théoriques de l'adsorption.
- Le cinquième détaille les méthodes suivies et les matériels utilisés.

- Le dernier est consacré à l'interprétation des résultats d'optimisation de l'adsorption de trois colorants (bleu de méthylène, jaune bézathrène et rouge palanil) par la bentonite de Maghnia, obtenus suite à la variation de plusieurs paramètres (le temps de contact, la masse de bentonite, la température d'activation et le taux d'acide chlorhydrique).



*Chapitre I*  
*Pollution et*  
*Industrie textile*

## **I.1. Introduction**

L'eau est une substance unique parce qu'elle se renouvelle et se nettoie naturellement en permettant aux polluants de s'infiltrer (par le processus de sédimentation) ou de se détruire, en diluant les polluants au point qu'ils aient des concentrations qui ne sont pas nuisibles. Cependant, ce processus naturel prend du temps et devient très difficile lorsqu'il y a une quantité importante de polluants qui se retrouvent dans l'eau. Les matières polluantes sont de plus en plus utilisées, la liste est longue et les signes de la pollution de l'eau sont évidents, mais un problème majeur reste : nous polluons la faible quantité d'eau potable que nous offre la planète [1].

## **I.2. Définition de la pollution de l'eau**

La pollution de l'eau peut être définie comme étant une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatique ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel [2].

La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, mais dans la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau [1].

## **I.3. Origine de la pollution**

Les origines de la pollution de l'eau sont diverses et peuvent être subdivisées en plusieurs catégories :

### **I.3.1 La pollution domestique**

A partir de nos foyers, l'eau que nous rejetons peut contenir, même en quantités infimes, des déchets d'aliments, des graisses, des détergents divers, des cosmétiques, des médicaments, des germes pathogènes, des biocides (eau de Javel, pesticides, herbicides), des matières fécales, du sable, de la terre etc.

Ainsi, les chlorures et les nitrates contenus dans les déchets humains et animaux peuvent contaminer les eaux souterraines des puits peu profonds. Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de pollution des grands réservoirs d'eaux souterraines du globe, qui par ailleurs présentent en général une qualité chimique et bactériologique satisfaisante pour la consommation.

Cette pollution a débuté à la fin des années 1950 et n'a fait qu'augmenter depuis lors. Alors qu'en l'absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie de

0,1 à 1 mg.L<sup>-1</sup> d'eau, elle dépasse souvent aujourd'hui 50 mg.L<sup>-1</sup>, norme retenue pour les eaux potables par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Désormais, de telles eaux nécessitent donc un traitement spécifique pour pouvoir être consommées [3].

### **I.3.2 La pollution urbaine**

Elle provient des eaux usées rejetées par les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, les dentistes, les laboratoires, les artisans (boulangers, bouchers, coiffeurs, etc.) qui souvent, pour des raisons techniques ou d'hygiène, utilisent des produits professionnels spécifiques [2].

Les polluants urbains de l'eau sont donc très diversifiés et peuvent être très toxiques.

### **I.3.3 La pollution agricole**

La pollution agricole est également une source de pollution des cours d'eau. Les engrais et pesticides mal utilisés polluent les eaux souterraines en s'infiltrant dans le sol avec les eaux de pluie et d'arrosage, ainsi que les eaux de surface par ruissellement et entraînement de ces produits dans les cours d'eau.

- Pollution par les engrais : La modernisation de l'agriculture et son intensification ont été généralement accompagnées d'une utilisation abusive et non rationnelle des engrais azotés, notamment [4].
- Pollution par les pesticides : Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) qui par ailleurs ne sont pas biodégradables [5].

### **I.3.4 La pollution industrielle**

Certaines industries telles que les centrales électriques (thermiques ou nucléaires) ou encore les aciéries sont responsables de la pollution thermique de l'eau, car il est nécessaire de refroidir les condenseurs utilisés pour augmenter leurs rendements. Ce refroidissement se fait avec de l'eau prélevée soit dans les fleuves, soit dans la mer. Par la suite, l'eau ainsi réchauffée est rejetée dans le milieu naturel et contribue à augmenter la température moyenne des cours d'eau et donc à réduire le nombre de particules d'oxygènes dissoutes [3].

Les poissons et les plantes demandent une certaine température et un certain niveau d'oxygène pour survivre et c'est pour cette raison que la pollution thermique réduit très sérieusement la diversité de la vie aquatique dans l'eau [1].



D'autres industries rejettent également des polluants très divers. Selon les produits fabriqués, on retrouve dans ces eaux des matières organiques, des sels, des hydrocarbures, des métaux, des biocides, des micropolluants et des produits chimiques divers.

Parmi ces grandes industries polluantes, celle du textile (objet de notre étude) est nécessairement à prendre en considération.

#### **I.3.4.1 Description de l'industrie textile**

Le terme industrie textile (du latin *texere*, tisser) s'appliquait à l'origine au tissage d'étoffes à partir de fibres, mais il recouvre aujourd'hui toute une série d'autres procédés tels que le tricotage, le tuftage (ou touffetage) et le feutrage. Ce terme s'étend même à la fabrication de filés ou de non-tissés à partir de fibres naturelles ou synthétiques, ainsi qu'au finissage et à la teinture des étoffes [6].

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activités : activité mécanique et activité d'ennoblissement :

##### **a) L'activité mécanique**

Elle regroupe les opérations de filature et de tissage. Ces opérations peuvent être définies comme suit :

- **La filature** : elle désigne l'ensemble des opérations industrielles qui transforment la matière textile en fil.
- **Le tissage** : c'est l'opération qui consiste à entrecroiser les fils perpendiculairement les uns aux autres pour en former des tissus [7].

##### **b) La finition textile (ou ennoblissement)**

Elle regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêts :

- **Le blanchiment** : c'est une opération ou un ensemble d'opérations industrielles qui ont pour but de décolorer les fibres textiles.
- **La teinture** : elle est destinée à donner à une fibre, un fil ou un tissu dans toute sa longueur et dans toute son épaisseur, une teinte uniforme, différente de sa teinte initiale. Elle s'obtient en fixant un colorant sur la fibre d'une manière durable.
- **L'impression** : elle a pour but d'obtenir des dessins blancs ou colorés à la surface des tissus.
- **Les apprêts** : on donne le nom d'apprêts aux divers traitements mécaniques ou chimiques que l'on fait subir aux fils et aux tissus avant ou après les opérations de blanchiment, de teinture et d'impression [7].

#### **I.3.4.2 Utilisation de l'eau dans l'industrie textile**

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants :

- Adoucissement ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, particulièrement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. L'adoucissement est souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres.
- Traitement des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- Déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions) [8].

#### **I.3.4.3 Les problèmes de l'industrie textile liés à l'environnement**

De nos jours, les préoccupations de l'industrie textile au sujet de l'environnement se font de plus en plus entendre. Ceci, car d'une part, cette dernière est en continuel développement, notamment en Algérie, qui compte relancer cette filière dans sa totalité, suite aux directives qui ont été énoncées afin de redonner vie aux usines de textiles existantes et d'en créer de nouvelles via des partenariats [9], [10].

D'autre part, il y a depuis quelques années, une prise de conscience de la part des grands fabricants, mais surtout des consommateurs, sur les dangers que peut causer l'utilisation de certains produits chimiques lors de la fabrication des textiles. Ces derniers se présentent sous la forme suivante :

##### **a) Les vapeurs et les substances chimiques**

Les principaux problèmes d'environnement créés par les usines textiles sont imputables aux substances toxiques libérées dans l'air et dans les eaux de rejet. Outre la toxicité éventuelle des substances, les odeurs désagréables posent souvent problème, notamment lorsque des ateliers de teinture et d'impression sont situés à proximité de zones résidentielles. Les gaz dégagés par les systèmes de ventilation peuvent contenir des vapeurs de solvants, du formaldéhyde, des hydrocarbures, du sulfure d'hydrogène et des composés métalliques.

Les solvants sont parfois récupérés et distillés pour être réutilisés. Les particules peuvent être captées par filtration. L'épuration est efficace pour les composés volatils hydrosolubles tels que le méthanol, mais non pas pour les opérations d'impression pigmentaire où les hydrocarbures constituent l'essentiel des émissions. Les substances inflammables peuvent être brûlées, mais cette technique est relativement coûteuse [6].

**b) Les colorants**

La contamination des eaux usées par les colorants non fixés pose un problème d'environnement grave, non seulement en raison des risques potentiels pour la santé de l'être humain et des animaux, mais aussi en raison de la forte visibilité des colorations produites. Dans les opérations de teinture ordinaire, on peut obtenir une fixation de plus de 90%, mais ce taux tombe à 60%, voire moins, lorsqu'on se sert de colorants réactifs. En d'autres termes, plus d'un tiers de la teinture passe dans les eaux usées lors du dégommage du tissu imprimé, sans compter les quantités de colorants non fixés dues au lavage des cadres, des pochoirs et des tambours.

Un certain nombre de pays ont fixé des limites portant sur la coloration des eaux de rejet, mais il est souvent extrêmement difficile de les respecter sans installer un système d'épuration très coûteux. Entre autres solutions, on utilise des teintures dont l'effet contaminant est moindre et on tente de mettre au point des colorants et des épaississants de synthèse qui augmentent le degré de fixation des teintures et réduisent les excédents à éliminer par lavage [6].

**I.3. Conséquences de la pollution de l'eau**

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique de pollution et un égout rejette des déchets de différentes natures, en plus des déjections domestiques et animales [4].

Les conséquences majeures de la pollution sont :

- Les maladies humaines : l'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80% des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau. Des dizaines, voire des centaines de millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [11].
- L'empoisonnement de la faune et de la flore : en effet, les êtres humains ne sont pas les seuls à subir les conséquences de la pollution de l'eau ; la faune et la flore en sont également victime. Les produits nocifs contenus dans les déchets déversés directement dans les mers et rivières sont absorbés par les organismes marins (poissons et plantes). De nombreuses espèces animales et végétales ont déjà disparu et beaucoup d'autres sont en voie de disparition.

- Les pluies acides : en général, l'eau de pluie a un pH d'environ 5 à 6, c'est donc naturellement un liquide neutre, légèrement acide. Mais avec les quantités importantes de gaz acidifiants émises par les industries, le pH des précipitations change et peut aller en dessous de 4, c'est pourquoi le phénomène des pluies acides se produit. Ceci peut engendrer des dégâts néfastes tant sur les humains, sur les animaux que sur la végétation.
- La détérioration du paysage et du patrimoine.
- La détérioration de la couche d'ozone et l'effet de serre.

En définitif la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possible. La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes
- L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations
- Les aspects scientifique et technologique qui correspondent à l'amélioration des procédés de dépollution [4].



*Chapitre II*  
*Généralités sur*  
*les colorants*

## II.1 Introduction

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de la vie quotidienne, à savoir décors corporels, céramiques mésopotamiennes, etc.

Les premiers colorants découverts étaient d'origine minérale «terres colorées», ensuite sont apparus d'autres provenant des fibres végétales et animales. Les premières techniques de teinture semblent avoir été élaborées il y a plusieurs millénaires et perfectionnées par les Egyptiens qui utilisaient la gaude, la garance, l'indigo (végétal), le kermès et la pourpre (animal).

Cependant, les colorants employés n'étaient qu'une quinzaine et étaient tous d'origine naturelle, jusqu'au jour où le chimiste anglais William Henry Perkin en 1856, lors d'une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauvéine ».

Cette découverte a marqué le début du règne des colorants synthétiques (appelés à l'époque colorants dérivés de la houille) qui ont presque complètement supplantés les colorants naturels, au début du 20<sup>ème</sup> siècle [12].

Les premiers colorants étaient baptisés de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc) [13].

## II.2 Définition des colorants

Un colorant est une substance colorée ou non, qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant.

Chaque couleur se distingue par un domaine de longueur d'onde comme le montre la figure (II-1).

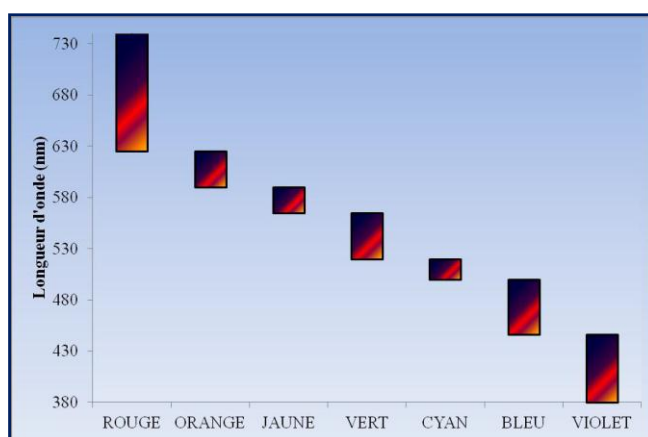


Figure II - 1 : Domaine d'absorption de quelques couleurs [14]

En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes.

Le chromophore désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.

L'auxochrome est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption [15].

Le tableau (II-1) suivant donne le classement des groupements chromophores et auxochromes.

**Tableau II - 1 : Groupe chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [16]**

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

### II.3 Classifications des colorants

Environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents sont dénombrés, répertoriés et classés dans le *ColourIndex* (base de données de références maintenues conjointement par la Society of Dyers and Colourists et par l'American Association of Textile Chemists and Colorists) sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple CI AcidYellow 1).

Les principaux modes de leur classification reposent soit sur leur constitution chimique qui s'appuie principalement sur la nature du chromophore (Tableau II-2), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc (Tableau II-3) [17].

**Tableau II - 2 : Classification chimique des colorants** [18], [19], [20], [21], [22], [23]

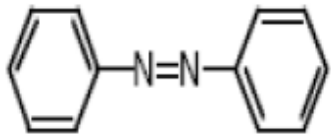
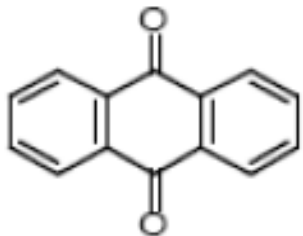
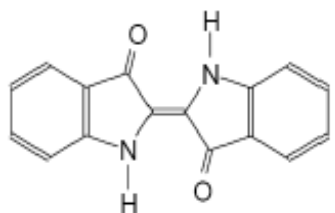
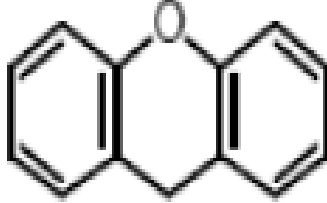
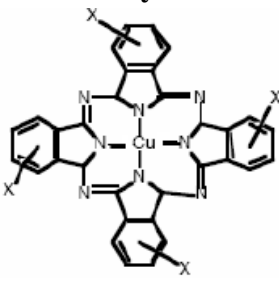
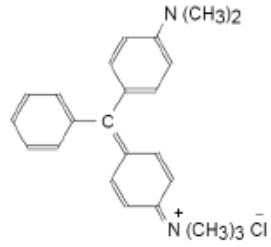
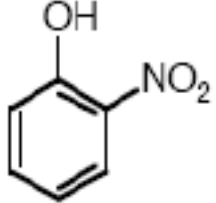
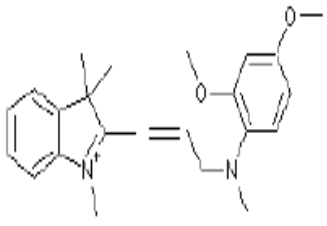
Description	Colorants
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Deux noyaux benzéniques reliés par un groupement azoïque (-N=N-);</li> <li>-50% de la production mondiale de matières colorantes;</li> <li>-10 à 15% de pertes durant les procédures de teinture, évacués sans traitement préalable dans les effluents;</li> <li>-Cancérogènes, réfractaires aux procédés de traitements, très résistants à la biodégradation.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Azoïque</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Deux noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones;</li> <li>-23 % de la production des colorants synthétiques;</li> <li>-Très bonne stabilité à la lumière et aux agents chimique;</li> <li>-Permet l'obtention des nuances : Orange, rouge, brun, vert et bleu.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Anthraquinoniques</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Résistance remarquable aux traitements de lavage;</li> <li>-Solidité à la lumière très moyenne.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Indigoïdes</b></p> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Intense fluorescence;</li> <li>-Utilisé en tant que marqueur lors d'accidents maritimes et traceur d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Xanthène</b></p> 



Tableau II-2 (suite) : Classification chimique des colorants

Description	Colorants
<p>-Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre ;</p> <p>-Très stable et très utilisés.</p>	<p><b>Phtalocyanines</b></p> 
<p>-Plus ancienne classe des colorants synthétiques ;</p> <p>-Couvre la totalité de la gamme des nuances.</p>	<p><b>Triphénylméthanés</b></p> 
<p>-Ancienne classe de colorants, limitée en nombre ;</p> <p>-Structure moléculaire simple ;</p> <p>-Prix modéré.</p>	<p><b>Nitrés et nitrosés</b></p> 
<p>-Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques ;</p> <p>-Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</p>	<p><b>Polyméthiniques</b></p> 
<p>-Structure basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine.</p>	<p><b>Quinoléique</b></p>

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

**Tableau II - 3 : Classification tinctoriale des colorants** [18], [20], [23]

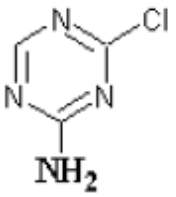
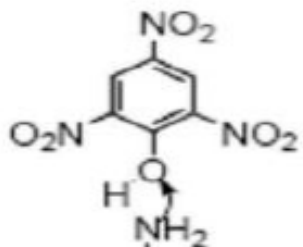
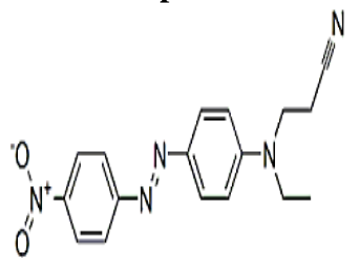
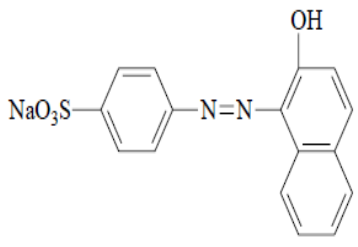
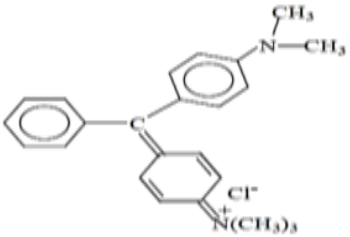
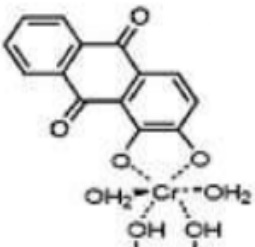
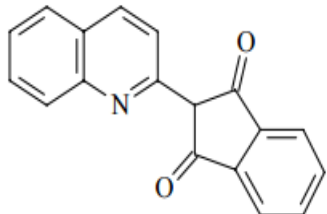
Description	Colorants
<p>-Dernière classe de colorant apparue sur le marché ;</p> <p>-Contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine.</p>	<p><b>Réactifs</b></p> 
<p>-Caractères anioniques ;</p> <p>-Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres ;</p> <p>-Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</p>	<p><b>Directs</b></p> 
<p>-Non-ioniques, insolubles dans l'eau ;</p> <p>-Donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques ;</p> <p>-Essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide.</p>	<p><b>Dispersés</b></p> 
<p>-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates ;</p> <p>-Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</p>	<p><b>Acides ou anioniques</b></p>  <p>(C.I Acide Orange 7)</p>

Tableau II-3 (suite) : Classification tinctoriale des colorants

Description	Colorants
<p>-Bonne solubilité dans l'eau ;</p> <p>-Nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques ;</p> <p>-Liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.</p>	<p><b>Basiques ou cationiques</b></p>  <p>(C.I Basic green 4)</p>
<p>-Les colorants à mordants ont généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</p>	<p><b>A mordants</b></p> 
<p>-Insolubles dans l'eau, sauf sous action d'un réducteur (dithionite de sodium) ;</p> <p>-Appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes ;</p> <p>-Bonne résistance aux agents de dégradation.</p>	<p><b>De cuve</b></p> 

## II.4 Toxicité des colorants

Les colorants contenus dans les eaux résiduaires rejetées par les industries textiles et les officines de nettoyage de vêtements sont une source dramatique de pollution de par leur faible biodégradabilité et leur résistance aux traitements classiques d'épuration.

Ces contaminants, pouvant être toxiques directement ou par une portion significative de leur métabolite, engendrent alors des dangers qui nuisent, de façon directe et/ou indirecte, à la santé de l'homme et peuvent être classés en deux catégories selon la figure (II-2) [24].

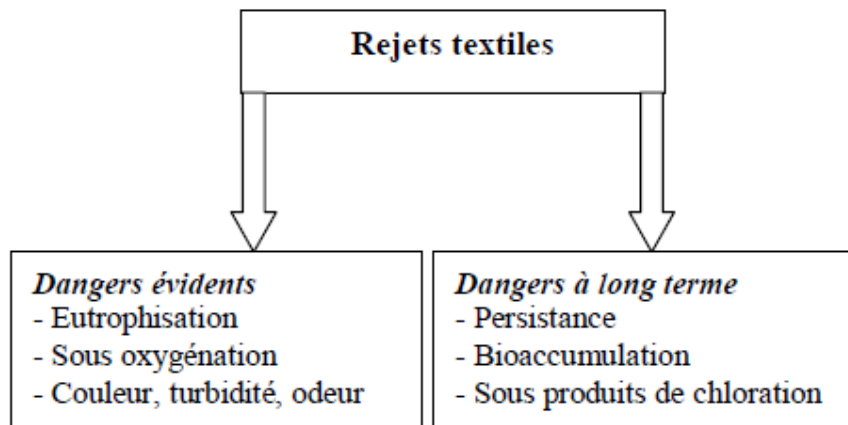


Figure II - 2 : Dangers des rejets textiles

#### II.4.1 Les dangers évidents

Parmi les dangers évidents liés aux rejets de colorants dans les eaux résiduaires des industries textiles, on distingue :

- L'eutrophisation : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à la modification des caractéristiques physiques et chimiques de l'eau, à la disparition ou à la forte réduction du nombre d'animaux et de certains végétaux ainsi qu'à la réduction de la teneur en oxygène.
- La sous-oxygénation : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. MANAHAN estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [25].
- La couleur, la turbidité, l'odeur : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. WILLMOTT et al. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 µg/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [24].

#### II.4.2 Les dangers à long terme

Les rejets de colorants textiles dans les eaux résiduaires peuvent avoir des répercussions sur le long terme également, on distingue :

- La persistance : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.
- La bio-accumulation : si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- Les sous-produits de chloration (SPC) : le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.L<sup>-1</sup>. Les SPC sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [24].

## II.5 Méthodes de traitement des effluents

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau (II-4) résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants sur les fibres de textile. Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et que leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile) [26].

**Tableau II - 4 : Estimation des degrés de différents colorants aux fibres de textile [26]**

Classe de colorants	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamine	80-95	5-20
Basique	Acrylique	95-100	0-5
De cuve	Cellulose	80-95	5-20
Direct	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	90-100	0-10
Réactif	Cellulose	50-90	10-50
Soufré	Cellulose	60-90	10-40
Métallifère	Laine	90-98	2-10

Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle.

Parmi les méthodes de traitement des eaux polluées, la filtration, la floculation/coagulation, les traitements biologiques et chimiques sont les plus fréquemment utilisés.

### **II.5.1 Filtration sur membrane**

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES (Matières en suspension) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire.

Dans le procédé de filtration sur membrane, l'effluent passe à travers une membrane semi-perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [27].

Cependant, les matériaux utilisés requièrent d'importants investissements, ce qui rend l'application de ces procédés limitée. A cet effet, de nouvelles membranes de moindre coût, sont en cours de développement.

### **II.5.2 Coagulation/floculation**

Sous le terme de coagulation floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs).

En premier lieu, la coagulation va permettre de supprimer les répulsions liées à l'électronégativité des colloïdes. Cette opération est réalisée en ajoutant des sels métalliques électropositifs, qui vont se lier aux colloïdes et les neutraliser.

En second lieu, la floculation va permettre une agglomération des particules colloïdales. Du fait de leur faible poids, les particules seules ne peuvent pas se décanter. En créant des agglomérats (appelés floccs), on augmentera significativement le poids des particules, qui auront de ce fait une masse suffisamment importante pour pouvoir se décanter. Cette opération est réalisée en ajoutant un polymère qui va jouer le rôle de colle entre les colloïdes [28].

Cette technique présente une exploitation facile et économique, cependant, elle ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau, et génère d'importantes quantités de boue dont la régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### **II.5.3 Traitement biologique**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

#### **II.5.3.1 Traitement aérobie**

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur ; une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation [29].

#### **II.5.3.2 Traitement anaérobie**

Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation de l'eau. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [30], [31]. Venceslau et al. ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques, qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante, en association avec les méthodes biologiques [32].

### **II.5.4 Traitement chimique**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées :

- Pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- Pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation,
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [33].

Ainsi, l'oxydation chimique se révèle comme un procédé efficace de traitement des eaux usées. Deux principales filières peuvent être distinguées : les procédés classiques d'oxydation chimique et les procédés d'oxydation avancée.

#### **a) Les procédés classiques d'oxydation chimique**

Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont l'oxygène  $O_2$ , le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , le chlore  $Cl_2$  et l'ozone  $O_3$ .

L'oxygène est considéré comme un oxydant modéré, fréquemment choisi pour son faible coût, le chlore représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone, oxydant très fort mais instable nécessitant une production sur site.

Le peroxyde d'hydrogène est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédés, utilisés avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour les fortes concentrations en colorants [34].

#### **b) Les procédés d'oxydation avancée POA**

La plupart de ces procédés mettent en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxydes, espèces hautement actives capables de réagir rapidement et de manière non sélective avec la plupart des composés organiques réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels.

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes : les procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ , et  $H_2O_2/O_3$ ), les procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$  et  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ), les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique [35].





*Chapitre III*  
*Adsorption*

### III.1 Introduction

L'adsorption, parfois appelée sorption, est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Le terme « adsorption » a été proposé par Kayser au début du 20<sup>ème</sup> siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration [36]. L'adsorption phénomène de surface, se distingue donc de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe plusieurs types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës. Au cours de ce travail, ce sont les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide qui seront étudiés.

La mise en contact de ces deux phases permet la fixation des molécules présentes dans les liquides ou les gaz à la surface du solide, comme représentée sur la figure (III-1). Ce phénomène est dû à l'existence de liaisons incomplètes des molécules ou atomes constituant le solide, qui peuvent être saturées en adsorbant les molécules du fluide.

Le terme «surface» désigne pour un solide non poreux la surface externe (géométrique), à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé adsorbant. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont soit de nature organique, soit de nature minérale et sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

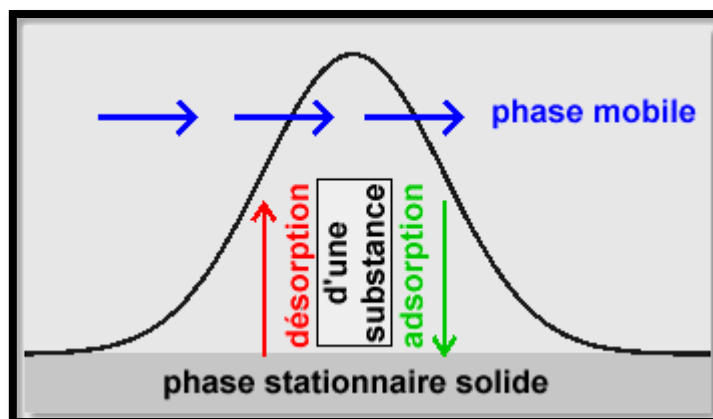


Figure III - 1 : Schéma descriptif du phénomène d'adsorption [37]

### III.2 Types d'adsorption

Selon les forces d'interaction entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

### III.2.1 L'adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas d'altération chimique des molécules adsorbées [38].

### III.2.2 L'adsorption chimique

L'adsorption chimique se produit à des températures plus élevées que celles de la physisorption. Les interactions entre les molécules du fluide et la surface du solide sont dues à la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques.

La chimisorption a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mole [39].

Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [40].

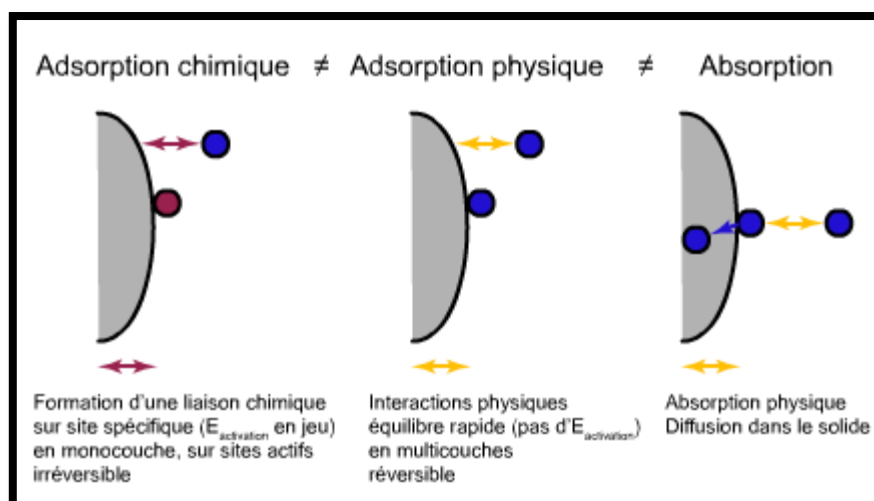


Figure III - 2 : Représentation de l'adsorption et de l'absorption [36]

### III.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux facteurs, dont les principaux sont décrits ci-après :

### III.3.1 La température

Selon qu'elle soit physique ou chimique, l'adsorption peut être endothermique ou exothermique. Ainsi l'influence de la température sur l'adsorption peut être positive ou négative. Dans le cas de la physisorption où généralement le milieu est exothermique, l'élévation de la température diminue la capacité d'adsorption. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise alors l'adsorption [41], [42].

### III.3.2 La nature de l'adsorbant

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir. Les adsorbants doivent être poreux et sous forme de particules de faible diamètre qui leurs confèrent une bonne activité spécifique.

### III.3.3 La nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDELIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [43].

### III.3.4 La surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation des adsorbants, on cherche alors à leur conférer une grande surface spécifique. Cette dernière, ne représentant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [44].

### III.3.5 Le pH

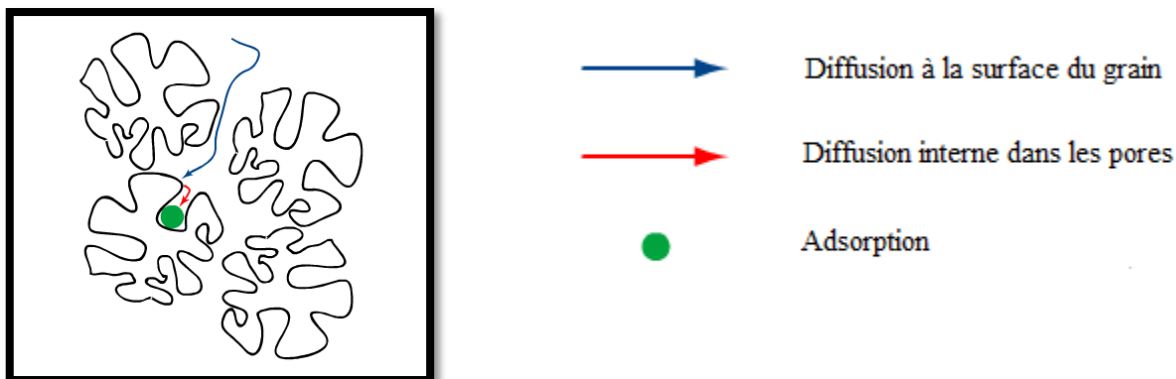
Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles [44].

### III.3.6 La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol...) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [45].

### III.4 Processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène mettant en jeu un transfert de masse d'une phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant [46]. Ceci se fait selon 3 étapes principales telles que représentées sur la figure (III-3) ci-dessous :



**Figure III - 3 : Les différentes étapes de l'adsorption [36]**

#### 1) Diffusion à la surface du grain :

Elle correspond à la diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant, puis à la diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

#### 2) Diffusion interne dans les pores : étape limitante s'il y a des micropores

Elle correspond au transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs).

#### 3) Adsorption : processus rapide, non limitant, se déroule dans les micropores.

Elle correspond à la réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### III.5 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certains nombres de modèles cinétiques d'adsorption, dont les principaux sont basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre ;
- La diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire.

**III.5.1 Modèles basés sur la composition des milieux****III.5.1.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre**

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \{\text{III.1}\}$$

Où

$k_1$ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$Q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g)

$Q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad \{\text{III.2}\}$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction de  $t$  [47].

**III.5.1.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre**

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \{\text{III.3}\}$$

Où

$k_2$ : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min)

$Q_t$ : La capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g)

$Q_e$ : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \left( \frac{1}{Q_e^2 k_2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad \{\text{III.4}\}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de  $\frac{1}{Q_t}$  en fonction de  $\frac{1}{t}$  [48].

### III.5.2 Modèles basés sur la diffusion moléculaire

#### III.5.2.1 Modèle de diffusion intraparticule

Ce modèle est proposé par Weber et Morris (pore diffusion model PDM). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = k_{int}t^{1/2} \quad \{\text{III.5}\}$$

Où

$k_{int}$  : La constante de la diffusion intraparticule

La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [49], [50].

#### III.5.2.2 Modèle de la diffusion homogène de surface

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où est supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée « rampe » le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle [51], [52].

## III.6 Isothermes d'adsorption

### III.6.1 Classification des isothermes d'adsorption

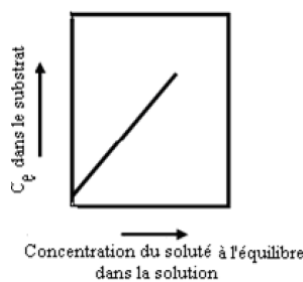
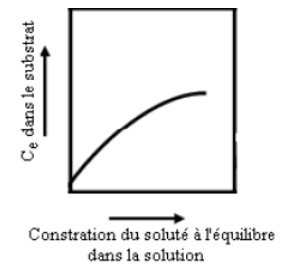
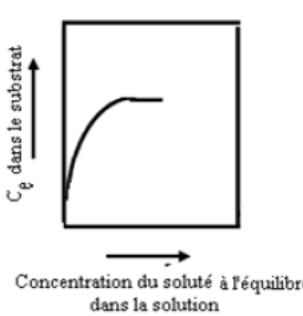
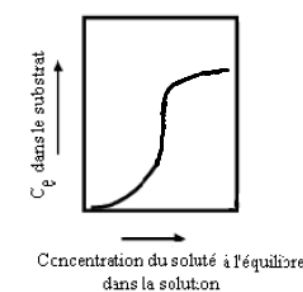
Giles et collaborateurs (1974) ont proposé les modèles d'adsorption dont quatre types particuliers, représentés dans le tableau (III-1) sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [53].

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat dont les plus importantes sont les suivantes [45]:

- La forme de l'isotherme ;
- L'existence de pallier sur les isothermes ;

- Le type d'adsorption (mono, polymoléculaire) ;
- L'orientation des molécules adsorbées.

Tableau III - 1 : Les différents types d'isothermes [54]

Type de l'isotherme	Description	Allure de l'isotherme
<b>Type C (Partition Constante)</b>	La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption (sites créés au cours de l'adsorption).  Isotherme obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.	
<b>Type L (Langmuir)</b>	La concavité de ces courbes tournée vers le bas, traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.  Isotherme obtenue lorsque l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.	
<b>Type H (Haute affinité)</b>	Cas particulier de l'isotherme du type L  S'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté.  La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, car la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.  Isotherme observée également lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.	
<b>Type S (Sigmoïde)</b>	Présente un point d'inflexion  Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative).  Les molécules s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres	



### III.6.2 Modèles principaux d'isothermes d'adsorption

L'étude expérimentale des variations de concentration permet de déterminer ces isothermes d'adsorption. A cet effet, plusieurs lois ont été proposées, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principaux modèles utilisés.

#### III.6.2.1 Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Le modèle de Langmuir est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre [55].

Pour une température donnée, 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  $K_L$  par l'équation :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \{\text{III.6}\}$$

Où

$Q_e$  est la quantité d'adsorbant fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$Q_m$  est la quantité maximum d'adsorbant fixée par gramme d'adsorbant (mg/g),

$K_L$  est la constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (mg/L)<sup>-1</sup>,

$C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m} \frac{1}{C_e} \quad \{\text{III.7}\}$$

L'isotherme de Langmuir est caractérisée par sa simplicité et le fait que les paramètres  $Q_m$  et  $K_L$  qu'elle permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K_L$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $Q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [56].

### III.6.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est basé sur la distribution du soluté entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre.

La quantité adsorbée  $Q_e$  est liée à la concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption  $C_e$ , au paramètre  $K_F$  lié essentiellement à la capacité maximale ainsi qu'au paramètre  $n$  lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement, par l'équation [57] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \{\text{III.8}\}$$

Où

$Q_e$  est la quantité d'adsorbant fixée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g),

$C_e$  est la concentration d'adsorption à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>),

$K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich caractéristiques d'un adsorbant donné pour un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \{\text{III.9}\}$$

### III.6.2.3 Isotherme linéaire de Nernst

L'isotherme de Nernst, qui est la plus simple des trois, décrit un équilibre entre la concentration d'un soluté dans la phase aqueuse et sa concentration dans la phase solide.

La représentation de la concentration de soluté fixé sur les particules ( $Q_{ads}$ ) est une fonction linéaire de la concentration en soluté présent dans le solvant ( $C_e$ ).

Elle est décrite par la relation suivante :

$$Q_e = K_N C_e \quad \{\text{III.10}\}$$

Où

$K_N$  représente le coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution.

Cette équation est applicable dans le cas des solutions à très faibles concentrations.



*Chapitre IV*  
*Les argiles*

## IV.1 Introduction

Le mot « argile » est récent, il vient du grec « argilos » dérivé de « argos » qui veut dire blanc, ou du latin « argila », il semble que ce soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom [58].

Le terme "argile" désigne un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ), mais il définit également un ensemble de minéraux aluminosilicates le plus souvent de la famille des « **Phyllosilicates** » qui sont formés de particules dont les unités de bases sont des feuillets de très faible épaisseur (7, 10 ou 14 Å).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux (tableau IV-1) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse, les espèces les plus fréquentes sont la silice, les silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.

**Tableau IV - 1 : Pourcentage moyen en éléments présents dans l'argile [59]**

Eléments	Pourcentage %
Silice	40 à 60
Alumine	15 à 48
Fer	0.5 à 4
Calcium	0.15 à 5
Potassium	0.85 à 4
Magnésium	0.05 à 2
Autres sels minéraux	4 à 15

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent (comprises entre 5 et 800 m<sup>2</sup>/g leur conférant des propriétés d'adsorption très importantes), la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations compensateurs qui sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité, attribuant à ces argiles des propriétés hydrophiles [59].

## IV.2 Origine des argiles

Les roches argileuses sont des polyminéraux d'origine sédimentaire ou volcanique dont la composition chimique est variable.

Longtemps, l'argile a été considérée comme un minéral amorphe. Ce sont les recherches par les rayons X qui ont prouvé que l'argile est une roche composée de minéraux qui ont pour caractéristique commune un état cristallin très fin et une structure fine en réseaux de couches superposées.

## IV.3 Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des substances cristallines qui tirent leur origine d'altération chimique de certains minéraux composant la roche. Sur le plan chimique, ce sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliées par les atomes O et OH mis en commun. La distance inter-réticulaire d sépare 2 feuillets successifs. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets.

Tous les minéraux argileux sont de très petits cristaux colloïdaux. L'édifice cristallin peut être désorganisé (la cristallinité est moins bonne). D'autre part, il y a des déséquilibres au niveau des charges ; ce déséquilibre est compensé par adsorption de cations dans l'espace interfoliaire (capacité d'échange des argiles) [59].

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement trois types : les argiles 1/1 (1 couche tétraédrique + 1 couche octaédrique) et les argiles 2/1 (2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique) et les argiles 2/1/1 (2 couches tétraédriques + 2 couches octaédriques alternées) [59].

## IV.4 Classification des argiles

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat, du fait de la complexité structurale qui concerne les feuillets et leur mode d'association, à cela s'ajoute le fait que ces espèces soient microcristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions.

Ainsi la classification peut se faire selon 3 critères :

- L'espace des feuillets
- Le nombre de feuillets
- La substitution atomique

#### IV.4.1 Classification par espacement des feuillets

L'épaisseur et les propriétés physiques des feuillets permettent de distinguer les diverses familles d'argiles caractérisées par des propriétés différentes. On peut distinguer quatre grandes familles :

##### - La kaolinite (1/1, $d=7\text{\AA}$ )

Les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui peut atteindre 35 à 38% dans le cas d'argile réfractaire de bonne qualité.

Les feuillets sont pratiquement fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles, ce qui réduit le pouvoir absorbant des bases [59].

##### - Les montmorillonites (1/1, $d=10\text{\AA}$ )

Elles sont plus riches en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées.

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur  $10\text{\AA}$  avec des substitutions au sein de la couche octaédrique. Sa structure cristallographique est représentée sur la figure (VI-1).

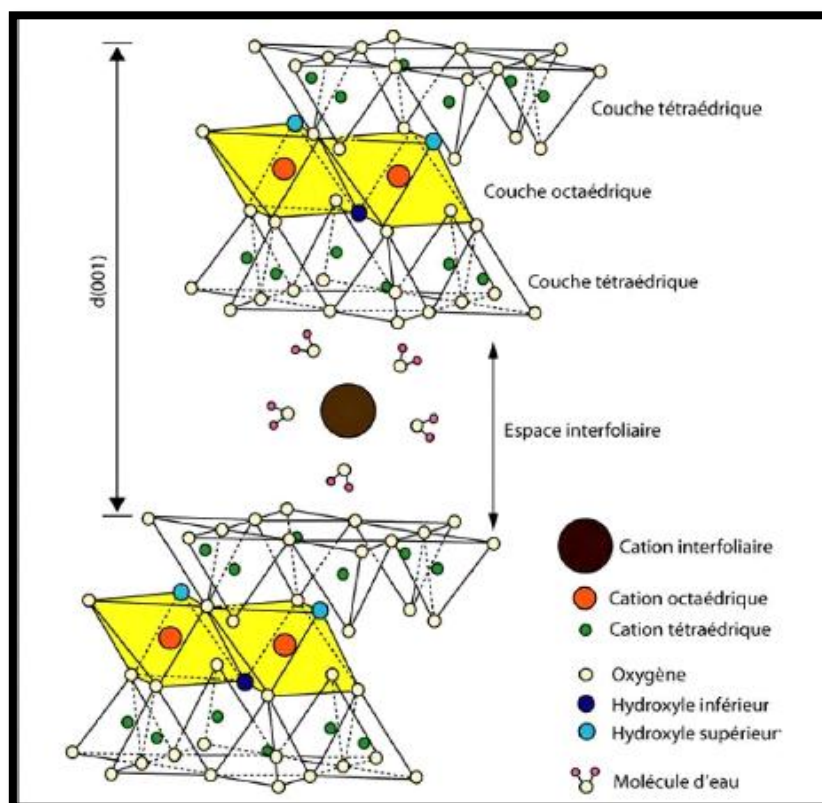


Figure IV - 1 : Structure cristallographique de la montmorillonite [60]

#### - Les illites (2/1, $d=10\text{\AA}$ )

Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice, et ses propriétés sont intermédiaires entre celles des deux familles précédentes.

La structure des illites est une association d'une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations ( $K^+$ ) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de  $K^+$ ) [59].

#### - Les argiles fibreuses

Les argiles fibreuses sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés ; elles sont souvent magnésiennes. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulgite ou paligorskite. Elles sont présentes dans les milieux confinés [59].

### IV.4.2 Classification par nombre de feuillets

On distingue trois types d'accolement :

- 1 couche d'octaèdres (O) et 1 couche de tétraèdres (T) : phyllites 1/1 ou T.O
- 1 couche d'octaèdres insérée entre deux couches de tétraèdres : phyllites 2/1 ou T.O.T
- Un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaire, isolée dans l'espace interfoliaire : phyllites 2/1/1 ou T.O.T.O [61].

### IV.4.3 Classification par substitution atomique

On distingue six groupes principaux représentés dans le tableau (IV-2), selon le taux de substitution des atomes, leur emplacement et la nature des cations compensateurs.



Tableau IV - 2 : Classification des phyllosilicates [62]

Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
Kaolinite	Kaolinites	Dichite Nocrite Kaolinite Mètahalloysitehalloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
	Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Smectite	Smectites Dioctaédriques	<b>Montmorillonite</b>	$(Al_{1,67}Mg_{0,33})SiO_{10}(OH)_2$
	Smectites Trioctaédriques	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})O_{10}(OH)_2$
Vermiculites	Vermiculite Dioctaédrique	Vermiculite Dioctaédrique	$(Al,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
	Vermiculite Trioctaédrique	Vermiculite	$(Mg,Fe...)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$
Micas	Micas Dioctaédrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Micas Trioctaédrique	Phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	Chlorite Dioctaédrique	Sudoite	$(Al_4Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
Chlorite	Chlorite Trioctaédrique	Espèces différentes	$(Mg,Al,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$

## **IV.5 Les propriétés physico-chimiques des argiles**

### **IV.5.1 Le pouvoir absorbant et adsorbant**

Les argiles se différencient par leurs propriétés absorbantes et adsorbantes : les argiles à structure fibreuse ont un pouvoir absorbant élevé, elles peuvent absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide, quant aux argiles à structure en feuillets, elles ont un pouvoir adsorbant élevé.

### **IV.5.2 La propriété de gonflement**

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillets sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas des smectites telles que la montmorillonite et de certaines chlorites).

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono-moléculaires, il s'agit alors d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante [63].

En dehors de ce cas particulier qui définit les argiles dites « gonflantes », le gonflement est interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement interparticulaire, contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [64].

### **IV.5.3 Les propriétés colloïdales**

La finesse des particules (inférieures à quelques microns) leur confère les propriétés des substances dites colloïdales. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure...) de se manifester. La structure des minéraux argileux organisée en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables pour certains types d'argiles, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Une très grande surface spécifique (Tableau IV-3) ;
- Des propriétés d'insertion, dans les espaces interfoliaires, d'ions minéraux, de molécules organiques et d'eau en quantités parfois importantes (hydratation)

Ces propriétés sont quantifiées par un paramètre appelé capacité d'échange cationique CEC [65].

#### IV.5.4 Les cations compensateurs et la capacité d'échange cationique

##### IV.5.4.1 Rôle des cations compensateurs

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites intervenant dans la capacité d'échange cationique sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile [65].

On distingue deux groupes de cations compensateurs :

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ag}^+$ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2 à 4 couches suivant le minéral) :  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Il y a une relation entre le gonflement des particules argileuses et l'hydratation des cations, et ce en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite.

On obtient le classement suivant :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  puis  $\text{Cs}^+$ . Ce classement est bien logique à partir du moment où les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  permettent d'obtenir une dispersion maximale alors que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  ne permettent qu'une hydratation limitée. Ce ne sont que les ions  $\text{K}^+$  qui posent problème, tantôt ils se comportent comme les ions  $\text{Na}^+$  et tantôt comme les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . De plus, la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pourrait diminuer le gonflement interfoliaire [62].

##### IV.5.4.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique constitue un paramètre opérationnel permettant de donner une estimation du nombre global des sites d'échange présentés par les substrats solides. Celui-ci étant avant tout spécifique à la méthode de détermination mise en œuvre et du cation compétiteur utilisé.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la CEC. Au début, la détermination de la CEC des argiles se faisait en saturant celle-ci par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [66]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé.

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau (IV-3).

### IV.5.5 La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est une propriété physique essentielle de son état de surface. Elle correspond à la surface disponible par unité de masse de solide pour l'adsorption de solutés. C'est une des caractéristiques physico-chimique qui conditionne la sorption des contaminants.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la surface spécifique d'un solide, la plus utilisée est celle du BET (Brunauer, Emmet et Teller), basée sur la mesure de la quantité d'un gaz non-polaire adsorbée à la surface du solide.

L'hypothèse principale de cette technique est l'adsorption en multicouches avec pour chacune d'elles un équilibre obéissant à la théorie de Langmuir. Le gaz le plus couramment utilisé est l'azote. L'isotherme d'adsorption est alors réalisée à  $-196^{\circ}\text{C}$  [67].

La valeur de la surface spécifique totale correspond à la somme de la surface spécifique interne et externe. Les valeurs des surfaces spécifiques pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau (IV-3).

**Tableau IV - 3 : Surface spécifique et minéraux argileux de quelques minéraux argileux [68]**

Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)	CEC (méq/100g)
Kaolinite	0	10 – 30	10 – 30	5 – 15
Illite	20 – 55	80 – 120	100 – 175	10 – 40
Smectites	600 – 700	80	700 – 800	80 – 150
Vermiculite	700	40 – 70	760	100 – 150
Chlorite	-	100 – 175	100 – 175	10 – 40

## IV.6 La montmorillonite

### IV.6.1 Les smectites

La montmorillonite est une espèce appartenant au groupe des smectites. Ces dernières se répartissent en plusieurs catégories. Les smectites sont dioctaédrique, comme la montmorillonite, lorsque deux des trois sites octaédriques de la demi-maille sont occupés par des atomes d'aluminium. Elles sont trioctaédriques, comme la saponite, lorsque les trois cavités octaédriques sont occupées par des atomes de magnésium [59].

Le terme « montmorillonite » a été donné en 1847 par DAMOUR et SELVETAT. En effet, ce type d'argile a été découvert pour la première fois dans les montagnes de Montmorillon près de Vienne en France.

La formule moléculaire de la montmorillonite est toujours donnée sous la forme :  $(M^+_{x.nH_2O})(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$ , avec  $M^+ = Na^+, K^+, Mg^{2+}$  ou  $Ca^{2+}$  [69].

#### IV.6.2 Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation représentés sur la figure ci-dessous :

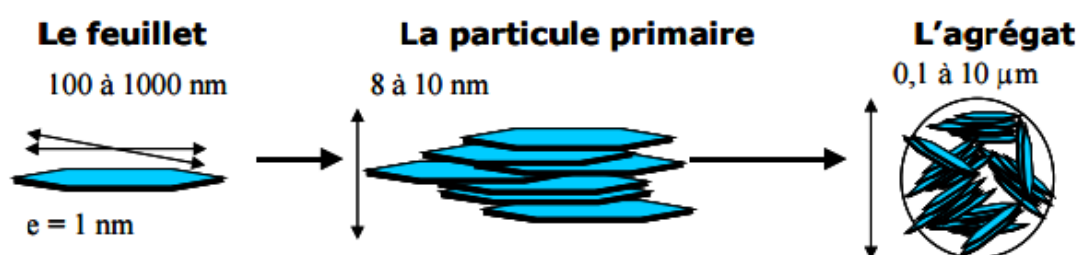


Figure IV - 2 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [60]

##### - Le feuillet

Les feuillets sont les unités de base de la structure qui définissent la nature minéralogique, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique des argiles.

Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées, dans lesquelles les atomes, sont régulièrement distribués.

Il est assimilable à un disque ou à une plaquette possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur [60].

L'interfeuillet est constitué d'eau assurant la liaison électrochimique entre les feuillets. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [70].

##### - La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [60].

La structure de la particule peut se présenter suivant trois grands types d'empilements :

➤ Empilement ordonné

Où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait.

➤ Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel)

Les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

➤ Empilement désordonné (ou désordre turbostratique)

Des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations aléatoires. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [71].

- **L'agrégat**

L'agrégat est l'association de particules pluri-feuillets. Ils ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs, mais aussi par capillarité au sein des porosités interparticulaires et interagrégats [60].

## IV.7 La bentonite

Le nom "bentonite" provient de fort BENTON (Wyoming, les Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois.

La bentonite est un matériau naturel très diversifié dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont largement utilisées dans l'industrie. C'est une roche constituée d'argile colloïdale et plastique composée principalement de montmorillonite, du groupe smectique. Cette argile est produite à partir de la dévitrification in situ de la cendre volcanique. La transformation de la cendre en bentonite ne peut avoir lieu que dans l'eau (eau de mer, lacs alcalins, et eau douce) [72].

La bentonite est une argile dotée de propriétés de surface (affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électro-positifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes des bentonites d'origines diverses ont fait l'objet de nombreuses études [59].

### IV.7.1 La bentonite naturelle

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption ;
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation [59].

### IV.7.2 Activation de la bentonite

A l'état brut, la plupart des argiles ont de faibles capacités sorptionnelles. Les études ont montré que diverses méthodes d'activation influent sur cette capacité sorptionnelle. Ainsi, des bentonites activées de diverses façons ont pu servir dans différents domaines et particulièrement comme support catalytique.

Les différents modes d'activation sont :

#### IV.7.2.1 L'activation thermique

C'est l'activation la plus simple. L'activation thermique, d'après certains ouvrages [73] [74] [75], fait augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération de sites actifs occupés par l'eau. Ainsi le chauffage à une température de 105°C d'une bentonite entraîne l'élimination de l'eau de mouillage, une augmentation de cette température provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination du carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent un changement dans sa capacité sorptionnelle.

#### IV.7.2.2 L'activation chimique

L'activation à l'acide est réalisée en mettant en contact la bentonite naturelle avec un acide minéral très fort.

Concernant cette activation, aucune théorie existante n'explique son mécanisme physico-chimique car plusieurs facteurs varient en même temps (nature et qualité d'impuretés, granulométrie du support, température et durée d'activation).

L'amélioration de la capacité sorptionnelle des bentonites traitées par les acides est due essentiellement à la formation de la « bentonite H<sup>+</sup> » qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale formée de quatre atomes d'aluminium. Le départ

de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative, qui serait immédiatement compensée par des ions  $H^+$  de l'acide de traitement, conférant aux argiles activées le caractère acide. Il en résulte ainsi un produit de haute capacité d'adsorption [65].

Le maximum d'une telle activité se manifeste souvent lorsque environ la moitié des cations octaédriques ont été extraits de la structure de l'argile [76].

Les sels dissous seront séparés par lavage avec de l'eau distillée. Après filtration et séchage on obtient une argile activée, moins stable dans le temps (3 à 18 mois) sous forme d'une poudre duveteuse de couleur très variable, allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [59].

#### IV.7.2.3 Echange d'ions

Les argiles en général, et la bentonite en particulier, présentent une capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange. Il existe plusieurs facteurs qui favorisent l'échange de cations :

- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion des charges libres. Le broyage fin diminue la dimension des particules d'argile et augmente le nombre de liaisons cassées. Ainsi 30% de la capacité d'échange des bentonites dépend du broyage.
- Le remplacement des cations de haute valence par des cations de plus faible valence induit la présence de charge libre ( $Al^{3+}$  peut être remplacé par  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ ). La structure est non équilibrée, ce qui conduit à des échanges cationiques très intéressants, 80% des échanges sont dus à cette raison.
- L'existence des groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets pouvant être parfaitement remplacés par des cations  $H^+$ .

#### IV.7.3 Utilisations de la bentonite

L'obtention des bentonites nécessite plusieurs étapes : l'extraction du matériau, le concassage, et le traitement.

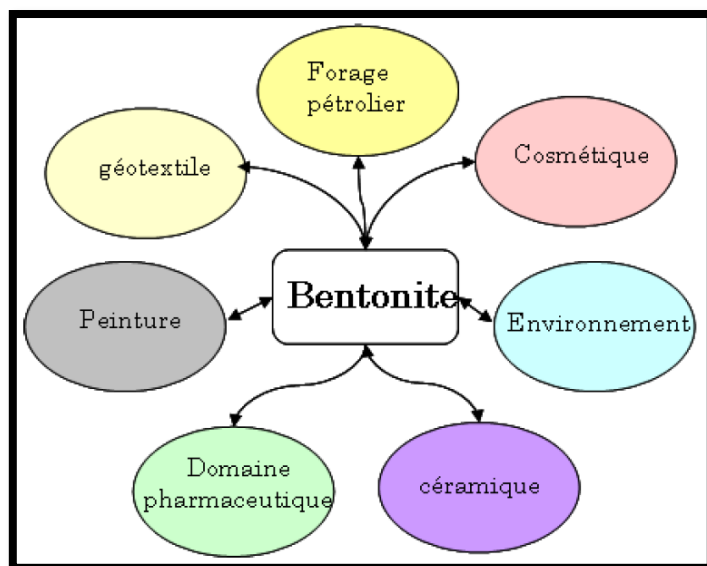
Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie).

Elles ont de ce fait de larges applications (figure IV-3) toujours plus nombreuses et dans différents domaines. La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et pour épaissir les fluides de



forage. Mais elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques et dans le traitement des eaux polluées, notamment celles contenant des colorants.

Cependant pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation) [62].



**Figure IV - 3 : Domaines d'utilisation des bentonites [62]**



*Chapitre V*  
*Matériels et*  
*méthodes*

## V.1 Introduction

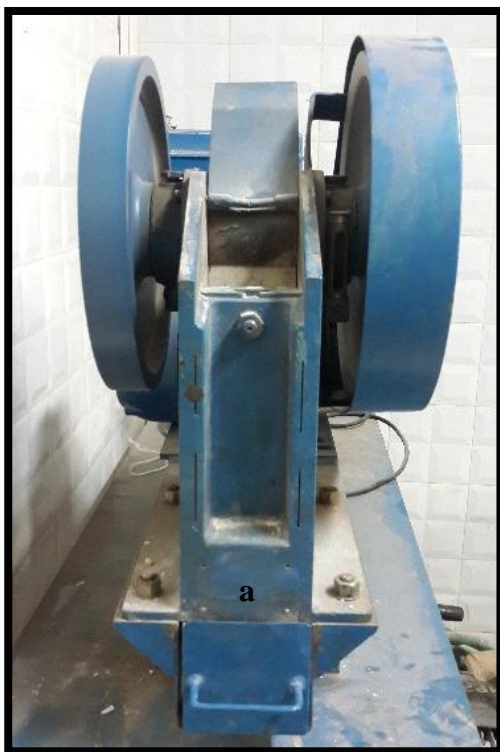
Dans ce chapitre, nous présenterons les matériels utilisés (adsorbant/adsorbat), leur préparation ainsi que les méthodes suivies nous permettant de déterminer la capacité d'adsorption de la bentonite à l'état brut et à l'état activée (thermiquement et chimiquement).

## V.2 Préparation de l'adsorbant : bentonite

La bentonite utilisée provient du gisement de Maghnia. Sa préparation a nécessité différentes étapes :

### - Le broyage

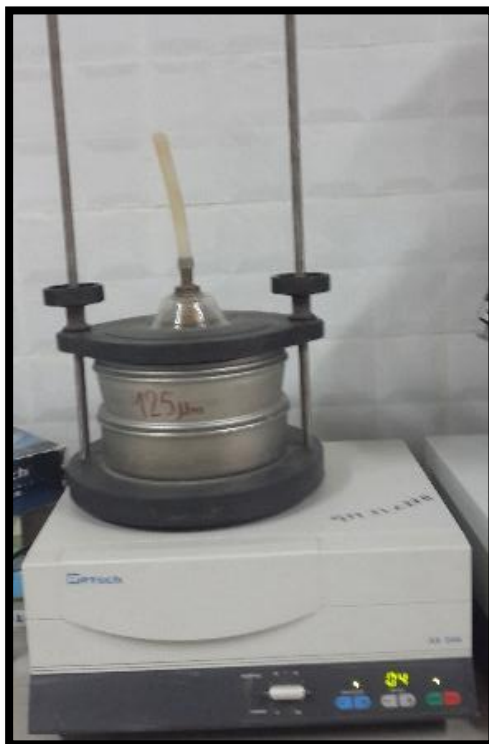
Afin d'obtenir de fines particules, les blocs de bentonite après avoir été concassés à l'aide d'un concasseur à mâchoire, ont été broyés en utilisant un broyeur FRITSCH Pulvérisette (figure V-1).

**a****b**

**Figure V - 1 : a - Concasseur à mâchoire/ b - broyeur FRITSCH Pulvérisette**

**- Le tamisage**

Après broyage, un tamisage a été effectuée afin de récupérer la fraction dont les particules ont un diamètre inférieur ou égal à  $125\mu\text{m}$ . La figure (V-2) suivante représente le tamiseur à vibrations employé.



**Figure V - 2 : Dispositif de tamisage électrique**

**- Le séchage**

Afin d'éliminer l'humidité présente dans les pores de la bentonite, celle-ci est séchée dans une étuve à  $105^{\circ}\text{C}$  jusqu'à poids constant.



**Figure V - 3 : Etuve Thermocenter**

- **Activation de la bentonite**

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite, nous avons procédé à son activation par deux voies : activation thermique et activation acide.

- a) **Activation thermique** : la bentonite est portée à différentes températures (110, 150, 200, 275, 320 et 500°C), dans l'étuve jusqu'à atteindre un poids constant.
- b) **Activation acide** : Une masse de 150g de bentonite séchée est mise en contact avec 1,5 L de solution d'acide chlorhydrique à différents pourcentages poids (2, 4, 6 et 8%) dans un ballon à reflux. Le mélange est ensuite porté à 98°C sous agitation durant 6h. Le dispositif expérimental utilisé est donné sur la figure (V-4) ci-dessous :



**Figure V - 4 : Dispositif expérimental de l'activation à l'HCl**

La bentonite est ensuite récupérée par filtration sous vide puis lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à disparition des ions  $\text{Cl}^-$ , la présence de ces derniers est vérifiée à l'aide d'une solution de nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ).

### V.3 Caractérisation de l'adsorbant

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie. En 1963, certaines carrières (Bab, Torba, Dar El Hamra, Dar Embarek et Roussel) ont entamé leurs travaux, et actuellement, fournissent leur matière pour alimenter l'usine de Maghnia dont la production annuelle est de 200.000t de poudre bentonitique [77].

**Tableau V - 1 : Caractéristiques de la bentonite de Maghnia [78]**

Caractéristiques	Bentonite de Maghnia « Roussel »
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2,75
pH	10,24
Colloïdalité	57%
CEC totale (meq/100g de solide)	122,3
Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	55,4

### V.4 Description des adsorbats

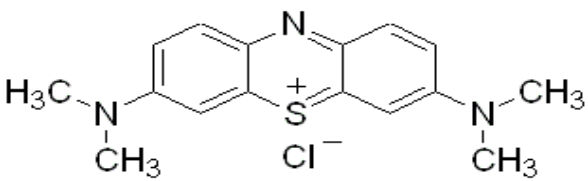
Au cours de ce travail, nous avons étudié l'élimination de trois colorants qui sont le bleu de méthylène (BM), le jaune bézathrène (JB) et le rouge palanil (RP), par la bentonite.

#### V.2.1 Le bleu de méthylène

Le colorant bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, est un colorant cationique d'indice CI 52015. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [79].

Ce colorant est choisi dans ce genre d'étude pour évaluer les performances des adsorbants. Il est représentatif des polluants organiques de taille moyenne, et est très utilisé dans l'industrie textile.

**Tableau V - 2 : Caractéristiques du bleu de méthylène [79]**

<b>Noms chimiques</b>	3,7- bis-(diméthylamino) phenazathionium ; Chlorhydrate de tétraméthylthionine
<b>Masse moléculaire</b>	320 g/mol
<b>Formule brute</b>	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
<b>Structure</b>	

### V.2.2 Le jaune bézathrène

Les colorants BEZATHREN sont des colorants de cuve offrant un niveau de solidité élevé.

Ils peuvent être utilisés sur toutes les fibres cellulosiques, telles que le coton, le lin et la cellulose régénérée, et satisfont aux exigences les plus élevées.

Aucune autre catégorie de colorant ne peut fournir ces solidités élevées à la lumière. Les colorants BEZATHREN sont des colorants en poudre microdispersés. Cette forme permet une excellente dispersion et peut être utilisée dans tous les procédés de coloration usuels [80].

Le colorant utilisé lors de cette étude est le jaune bézathrène 5GF qui nous a été fourni par la société du textile ALCOVEL.

**Tableau V - 3 : Caractéristiques du jaune bézathrène**

<b>Nom commercial</b>	Jaune bézathrène 5GF
<b>Solidité à la lumière</b>	4
<b>Température à teinture max</b>	115°C

### V.2.3 Le rouge palanil

Ce colorant est solide, rouge, inodore et miscible dans l'eau. Ce produit est instable lorsqu'il est chauffé à 190°C [81].

**Tableau V - 4 : Caractéristiques du rouge palanil**

<b>Nom Chimique</b>	9,10-Anthracenedione, 1-Amino-4-hydroxy-2-phenoxy
<b>Formule Brute</b>	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>
<b>Masse moléculaire</b>	331,34 g/mol
<b>Synonyme</b>	C.I. disperse Red 60

### V.5 La technique d'analyse

L'analyse est réalisée sur un colorimètre photoélectrique de type FISHER SCIENTIFIC Model 45, qui permet la mesure de deux paramètres : absorbance et pourcentage de transmission.

#### - Notion de transmittance et d'absorbance

Le colorimètre en position T (transmittance) mesure la capacité d'une solution à laisser passer une lumière monochromatique. Le colorimètre en position A (Absorbance) mesure la capacité d'une solution à absorber une lumière monochromatique.

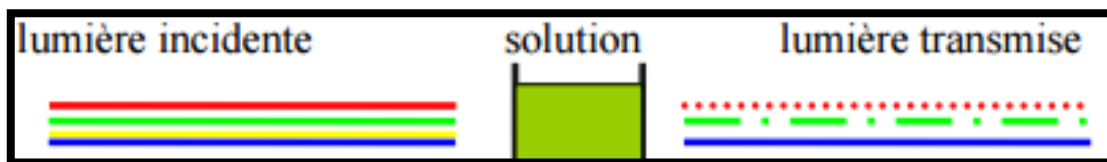


**Figure V - 5 : Colorimètre Fisher Scientific**



### - Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de l'appareil est simple. Comme le montre la figure (V-6) ci-dessous, un faisceau lumineux, de longueur d'onde  $\lambda$  selon le filtre utilisé et d'intensité  $I_0$ , traverse une cuve d'épaisseur « l » contenant une solution colorée de concentration C. Le faisceau ressort avec une intensité  $I < I_0$ . La différence est absorbée par la substance [82].



**Figure V - 6 : Atténuation d'un faisceau lumineux à travers une solution colorée absorbante**

Ce principe est basé sur la loi de Beer Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = k C l$$

Avec

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent (Cd) ;

$I_0$  : intensité du faisceau incident (Cd) ;

k : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).

### - Mode opératoire

Pour chacun des trois colorants utilisés lors de cette étude, la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) est d'abord déterminée et sera maintenue pour le reste des lectures.

Avant toute mesure, le colorimètre doit être référencé à l'aide d'un échantillon témoin (eau distillée).

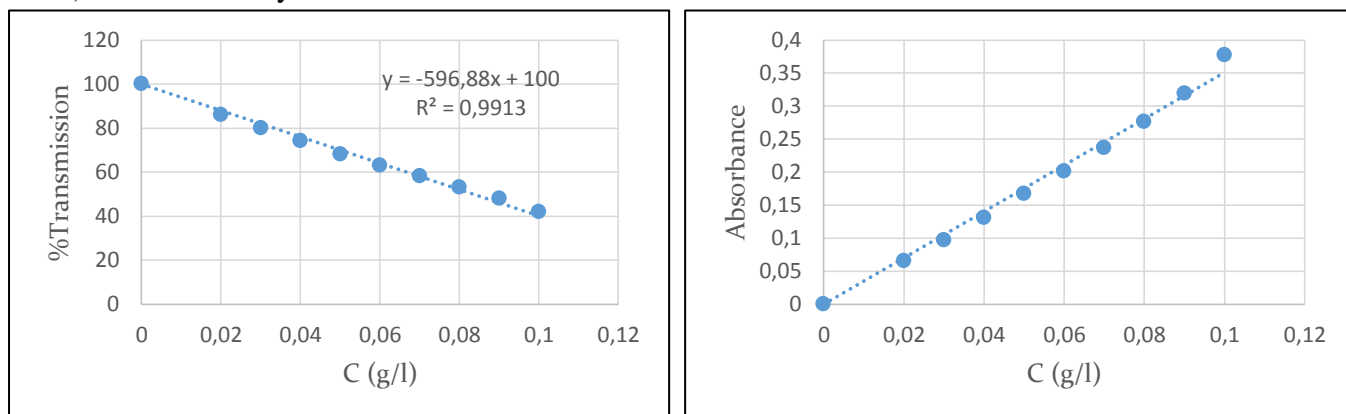
## V.6 Description des essais d'adsorption

### V.6.1 Détermination des courbes d'étalonnage

Afin de pouvoir déterminer la concentration des différentes solutions, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage qui consiste à porter la transmittance/absorbance en

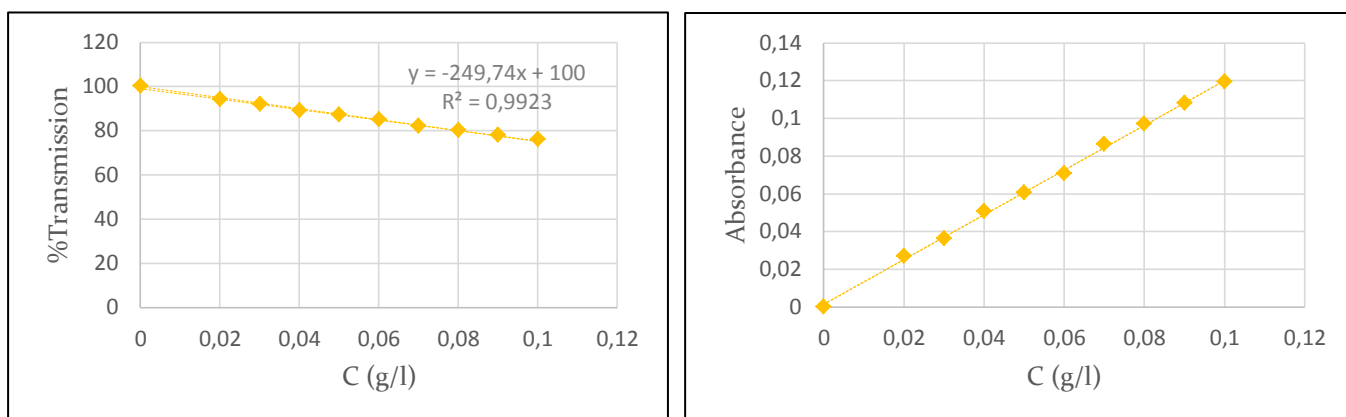
fonction de concentrations connues d'une série de solutions diluées à partir d'une solution mère de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### 1) Bleu de méthylène



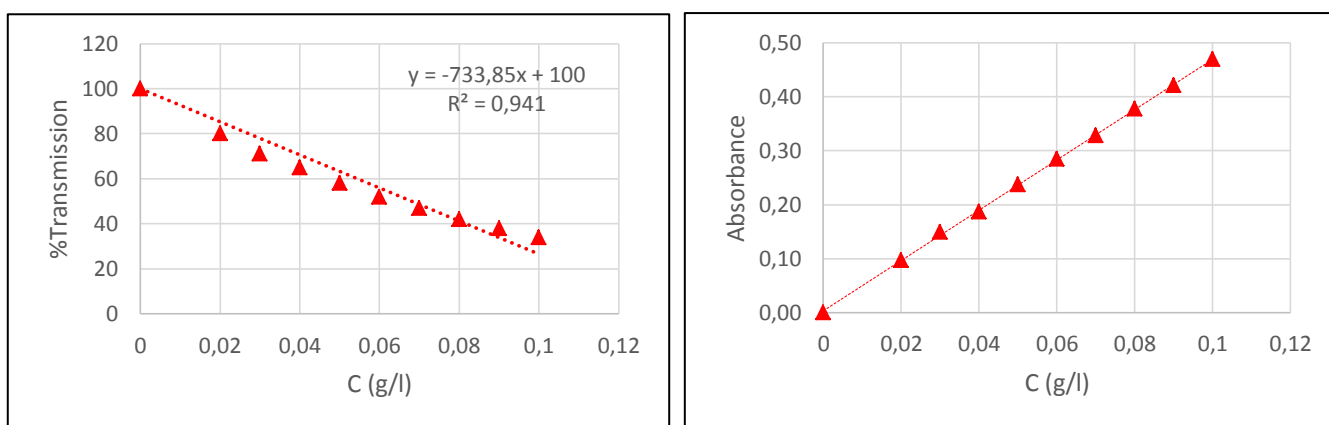
**Figure V - 7 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ )**

### 2) Jaune bézathrène 5GF



**Figure V - 8 : Courbe d'étalonnage du jaune bézathrène 5GF ( $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$ )**

### 3) Rouge Palanil 3BLS



**Figure V - 9 : Courbe d'étalonnage du rouge palanil ( $\lambda_{\text{max}} = 680 \text{ nm}$ )**

### V.6.2 Dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption des colorants sont réalisées par la mise en contact d'une masse de bentonite avec 100 mL de solution colorée dans des erlenmeyers de 200mL. Le mélange est soumis à une agitation d'environ 400 tr/min à température ambiante.

L'agitation a pour but d'homogénéiser le mélange et d'augmenter la surface de contact entre les phases liquide et solide.

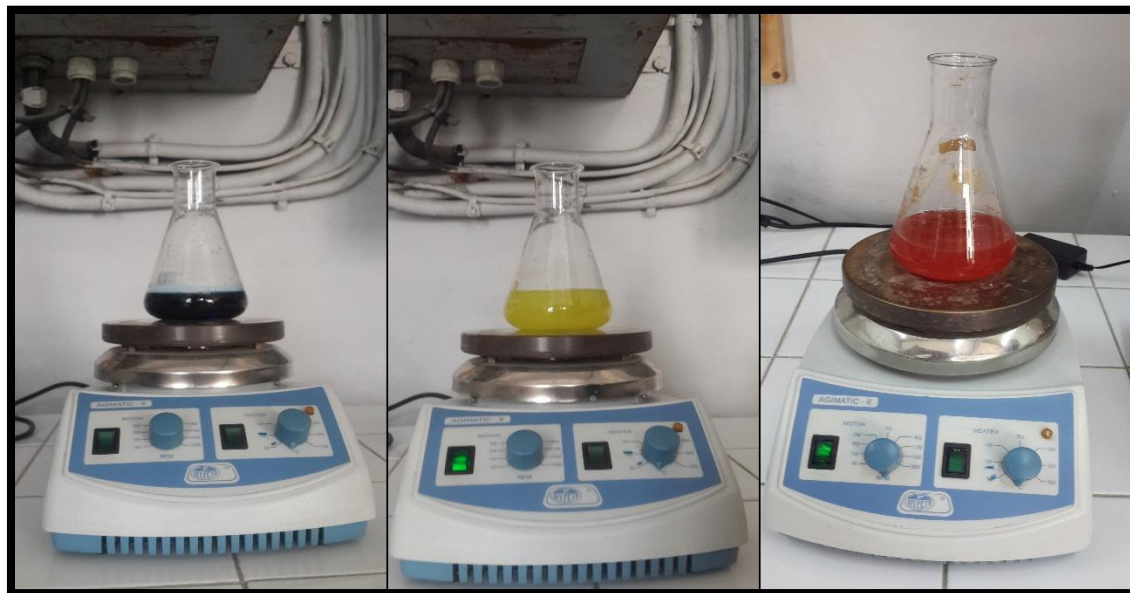


Figure V - 10 : Dispositif expérimental de la mise en contact

Le mélange est ensuite centrifugé à 2000 tr/min dans une centrifugeuse de type ZENTRIFUGEN Universal 32, dans le but de séparer les particules de bentonite en suspension et d'obtenir des solutions limpides pouvant être analysées par colorimétrie.



Figure V - 11 : Centrifugeuse Hettich Universal 32

Notre étude consistera à étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques : le temps de contact, la masse et l'activation thermique et chimique de la bentonite sur l'élimination des colorants. Cela nous permettra de déterminer les isothermes et les modèles cinétiques d'adsorption.



*Chapitre VI*  
*Résultats et*  
*interprétations*

## VI.1 Introduction

L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau et des paramètres liés à la cinétique d'adsorption.

La capacité d'adsorption permet de dimensionner l'adsorbant, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact entre le sorbant et les polluants.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec [83].

Elle est généralement exprimée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad \{VI.1\}$$

Où

$Q_t$  est la quantité d'adsorbant fixée par gramme d'adsorbant à l'instant  $t$  (mg/g) ;

$C_0$  est la concentration initiale du soluté ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à  $t=0$  ;

$C_f$  est la concentration du soluté ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  ;

$V$  est le volume de la solution (l) ;

$m$  est la masse de l'adsorbant (g).

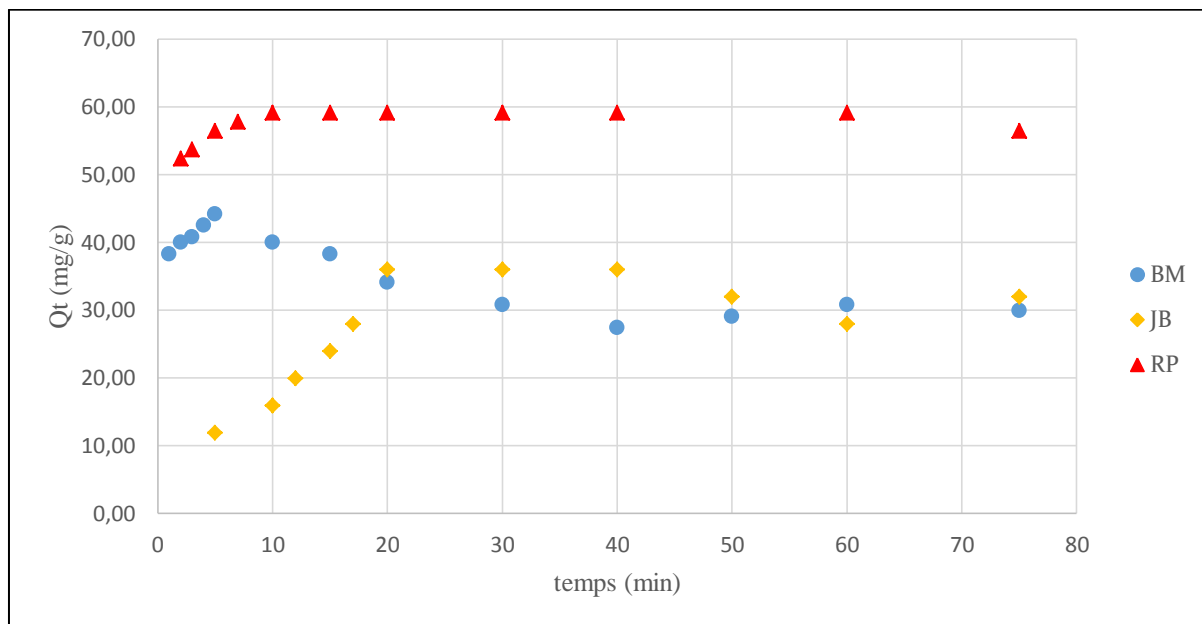
## VI.2 Etude des paramètres physico-chimiques

Afin d'optimiser l'adsorption des colorants cités précédemment par la bentonite, l'influence de quatre paramètres a été étudiée au cours de ce travail :

- Temps de contact : une masse de 0,1g de bentonite séchée à 105°C est mise en contact avec une solution colorée de concentration connue ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et ce pendant différentes durées.
- Masse de bentonite : après détermination du temps de contact optimal, différentes masses de bentonite sont mises en contact avec un même volume de solution colorée (100mL).

- Activation thermique : pour l'étude de ce paramètre, les résultats trouvés précédemment sont utilisés (masse et temps optimaux).
- Activation chimique : de même que pour l'activation thermique, nous étudions l'influence de l'activation de la bentonite à l'acide chlorhydrique à différents pourcentages avec les paramètres optimaux.

### VI.2.1 Effet du temps de contact



**Figure VI - 1 : Variation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m=0,1\text{g}$ ,  $T^\circ$  ambiante,  $w=400\text{rpm}$ ,  $V=0,1\text{L}$ )**

Selon la figure, nous constatons que les courbes d'adsorption des trois colorants ont différentes allures :

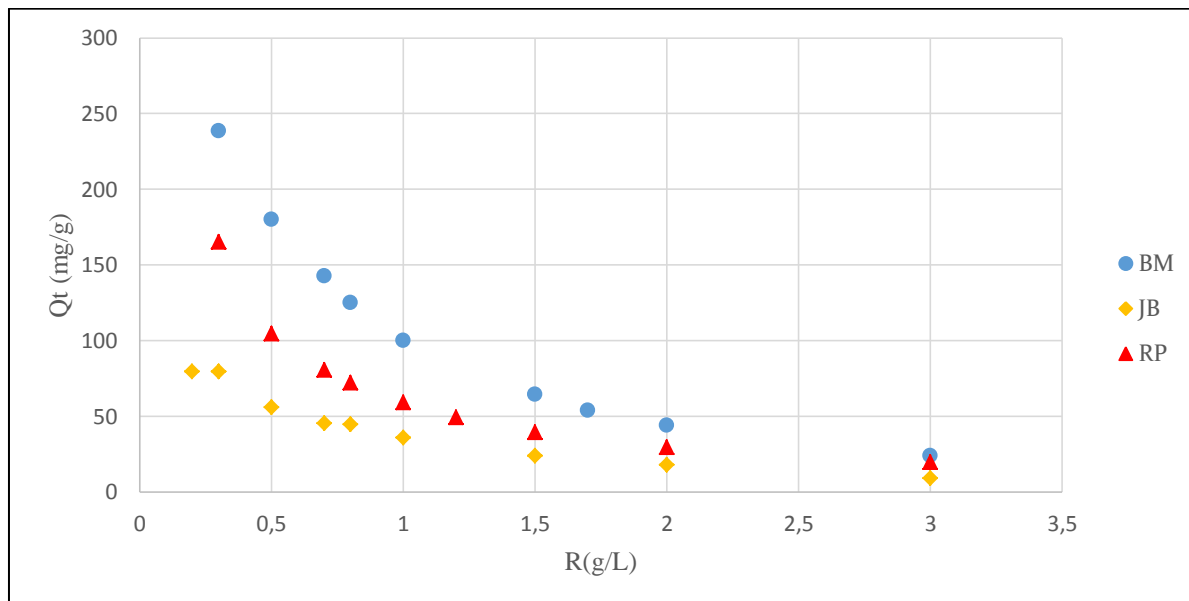
- La cinétique d'adsorption du BM présente deux étapes distinctes. La première consiste en l'adsorption du colorant par la bentonite, ce processus est rapide puisqu'on obtient un temps optimal de 5 minutes. Lors de la deuxième étape, la quantité de colorant adsorbée diminue au cours du temps, il y a alors désorption, cela pourrait s'expliquer par la faible taille des particules du colorant BM ( $115 \text{ \AA}$  de diamètre) qui ressortiraient sous l'effet de l'agitation ;

Dans la suite de notre étude, nous travaillerons donc avec le temps optimal déterminé.

- Les cinétiques d'adsorption du JB et du RP ont des allures similaires. Dans un premier temps, on observe une augmentation rapide de la quantité adsorbée due à la disponibilité des sites libres, puis une stabilisation de celle-ci qui peut s'expliquer par

la saturation des sites. Ces résultats nous ont permis de déterminer les temps optimaux qui sont de 20 minutes pour le JB et de 10 minutes pour le RP.

### VI.2.2 Effet de la masse d'adsorbant



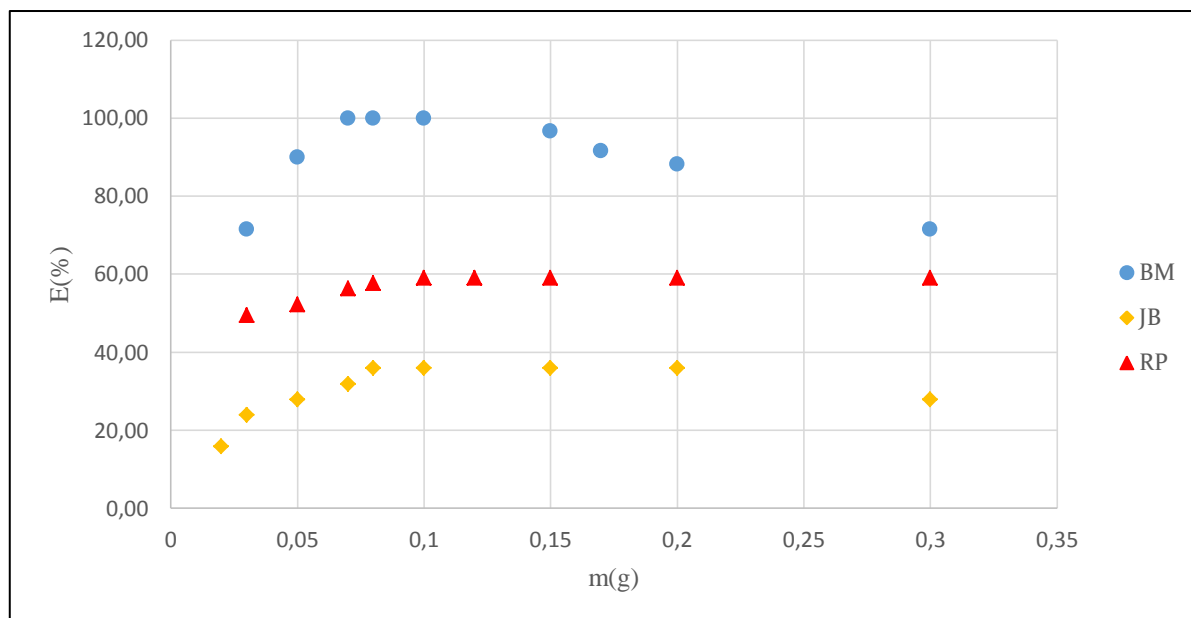
**Figure VI – 2 : Variation de la quantité adsorbée en fonction du rapport solide/liquide**

Cette courbe montre que les quantités adsorbées sont maximales pour les faibles rapports R et diminuent avec l'augmentation de ce rapport. A grandes valeurs, ces quantités deviennent pratiquement stables, et ce pour les trois colorants.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité de la bentonite pour la rétention des colorants, l'évolution des taux d'élimination des colorants de la phase aqueuse en fonction de la masse de bentonite a été reportée sur la figure (VI-3).

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \{VI.2\}$$





**Figure VI – 3 : Influence de la masse de bentonite sur le taux d'élimination des colorants ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T^\circ$  ambiante,  $w=400\text{rpm}$ ,  $V=0,1\text{L}$ )**

Les courbes obtenues indiquent que :

- Pour le BM le taux d'élimination augmente au fur et à mesure que la masse de bentonite augmente jusqu'à atteindre un maximum qui correspond à la masse optimale, soit 0,07g, pour laquelle on observe alors une décoloration quasi-totale de la solution.

Ce taux supposé rester constant, diminue pour ce colorant, selon certains auteurs ce phénomène de désorption serait dû à l'augmentation de la quantité d'adsorbant qui crée un encombrement, empêchant le colorant d'accéder aux sites d'adsorption. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption [84].

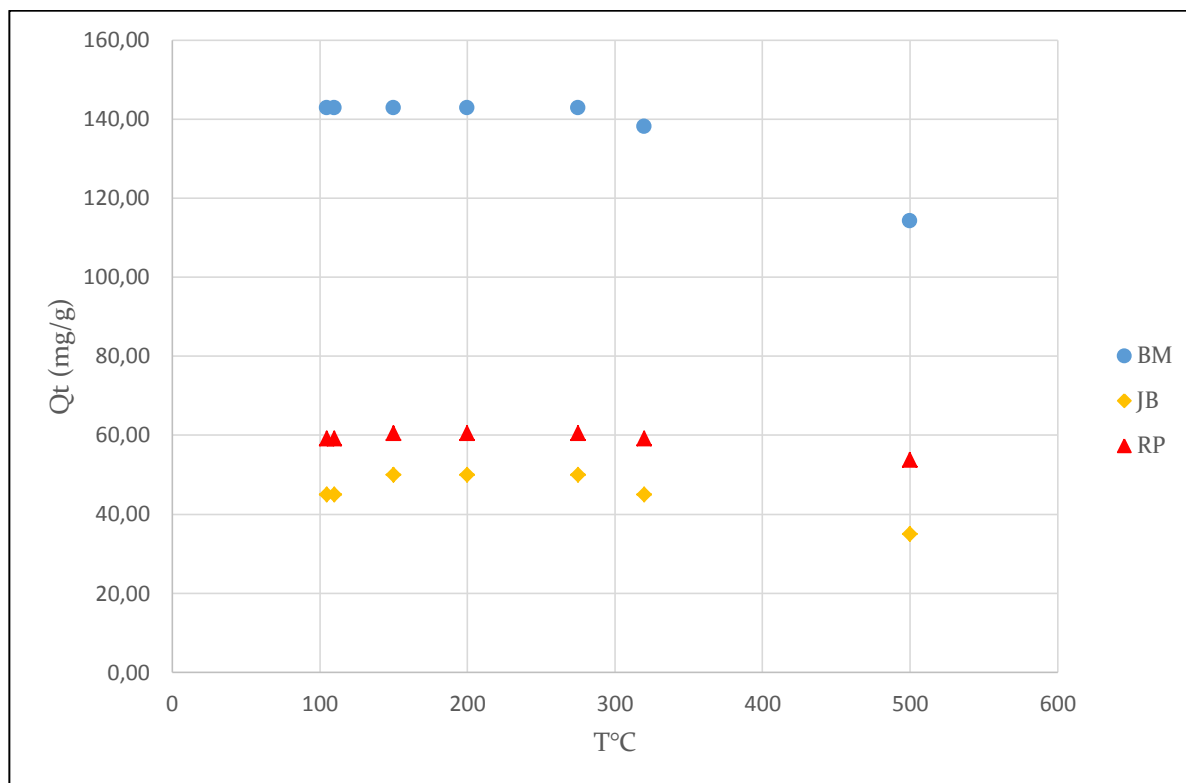
- Pour le JB et le RP, toute augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une augmentation du taux d'élimination jusqu'à atteindre un palier. Ce comportement peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant. Les masses optimales obtenues sont de 0,08 et 0,1g pour le JB et le RP respectivement.

### Remarque

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les masses pour lesquelles l'adsorption est optimisée sont relativement faibles (0,07g pour le BM, 0,08 g pour le JB et 0,1 g pour le RP).

En effet, la diminution de la concentration de la bentonite en suspension entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces sorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

### VI.2.3 Effet de l'activation thermique



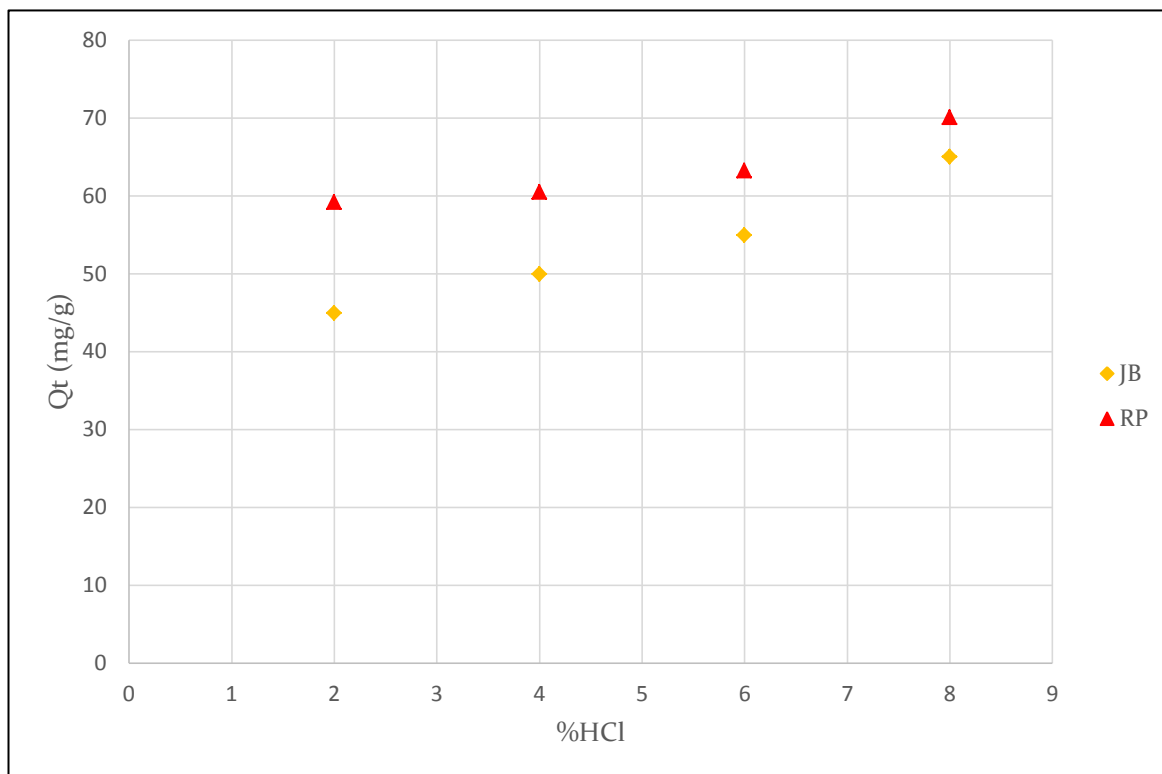
**Figure VI - 4 : Influence de l'activation thermique de la bentonite ( $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $w=400\text{rpm}$ ,  $V=0,1\text{L}$ )**

Selon la figure (VI-4), nous pouvons dire que l'activation thermique de la bentonite aux températures de 110, 150, 200 et 275 $^{\circ}\text{C}$  n'influe pas sur la capacité d'adsorption. Mais pour des températures plus élevées, à partir de 320 $^{\circ}\text{C}$ , la quantité adsorbée diminue.

En effet pour des températures plus élevées la structure de la bentonite est altérée, due à l'affaissement des feuillets. Ce phénomène réduit le nombre de sites d'adsorption et entraîne ainsi une diminution de la quantité de colorants adsorbés.

### VI.2.4 Effet de l'activation à l'acide chlorhydrique

Seuls les colorants JB et RP sont concernés par l'étude de ce paramètre, du fait que le BM ait subi une décoloration totale en utilisant une bentonite uniquement séchée à 105°C.



**Figure VI - 5 : Influence de l'activation à l'acide chlorhydrique de la bentonite ( $C_0=100$   $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $w=400\text{rpm}$ ,  $V=0,1\text{L}$ )**

Les résultats de la figure (VI -5) montrent que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration d'HCl utilisé pour l'activation de la bentonite.

En effet, plus la concentration de l'acide est élevée, plus des ions  $\text{H}^+$  sont présents dans la solution. Ces derniers compenseraient alors la charge négative de la structure de la bentonite due au départ des ions d'Aluminium.

Cet échange cationique confère à l'argile une meilleure capacité d'adsorption.

### VI.3 Modélisation de l'adsorption

#### VI.3.1 Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, deux modèles ont été étudiés : le modèle du pseudo premier ordre et le modèle du pseudo second ordre.

##### VI.3.1.1 Etude de la cinétique du pseudo premier ordre

L'application du modèle de Lagergren, (Equation III.2), nous donne le graphe de la figure (VI-6) représentant les valeurs de  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps :

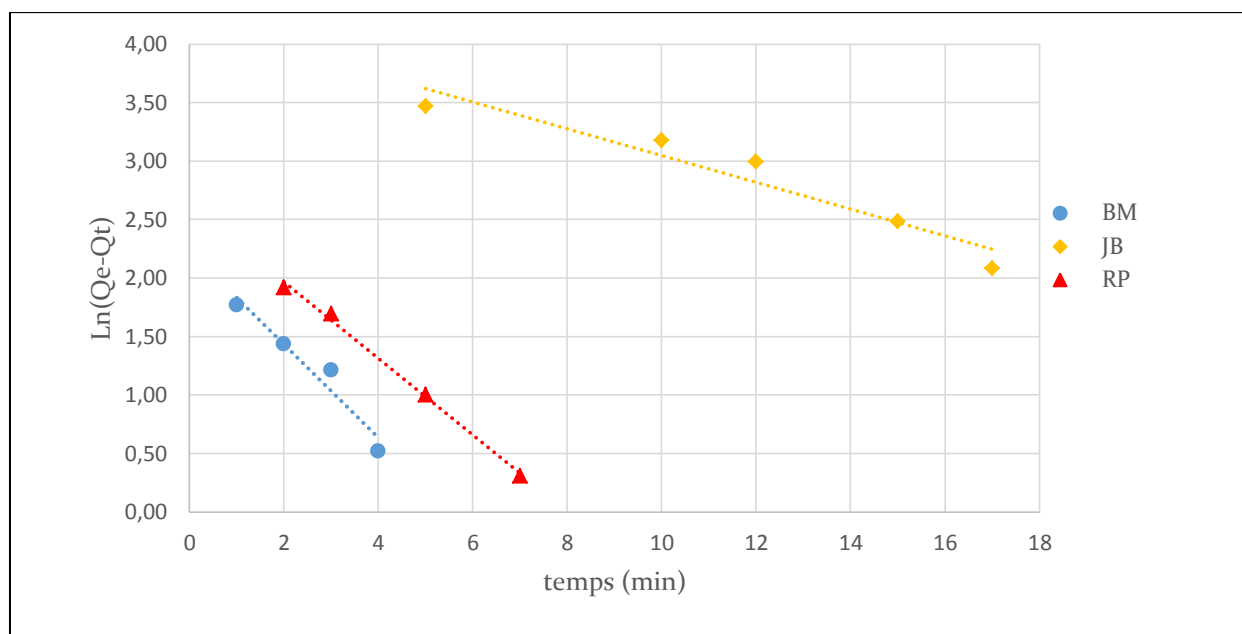


Figure VI - 6 : Modèle du pseudo-premier ordre

Tableau VI - 1 : Paramètres d'adsorption suivant le modèle du pseudo-premier ordre

Colorant	Equation caractéristique	$R^2$	$Q_e$ (exp) (mg/g)	$Q_e$ (cal) (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
BM	$y = -0,3976x + 2,2269$	0,9421	44,14	9,27	0,3976
JB	$y = -0,1144x + 4,1909$	0,9189	35,93	66,08	0,1144
RP	$y = -0,3277x + 2,6245$	0,9961	59,12	13,79	0,3277

### VI.3.1.2 Etude de la cinétique du pseudo second ordre

En appliquant le modèle du pseudo second ordre, (Equation III.4), et en traçant  $1/Q_t$  en fonction de  $1/t$ , nous obtenons les courbes de la figure suivante :

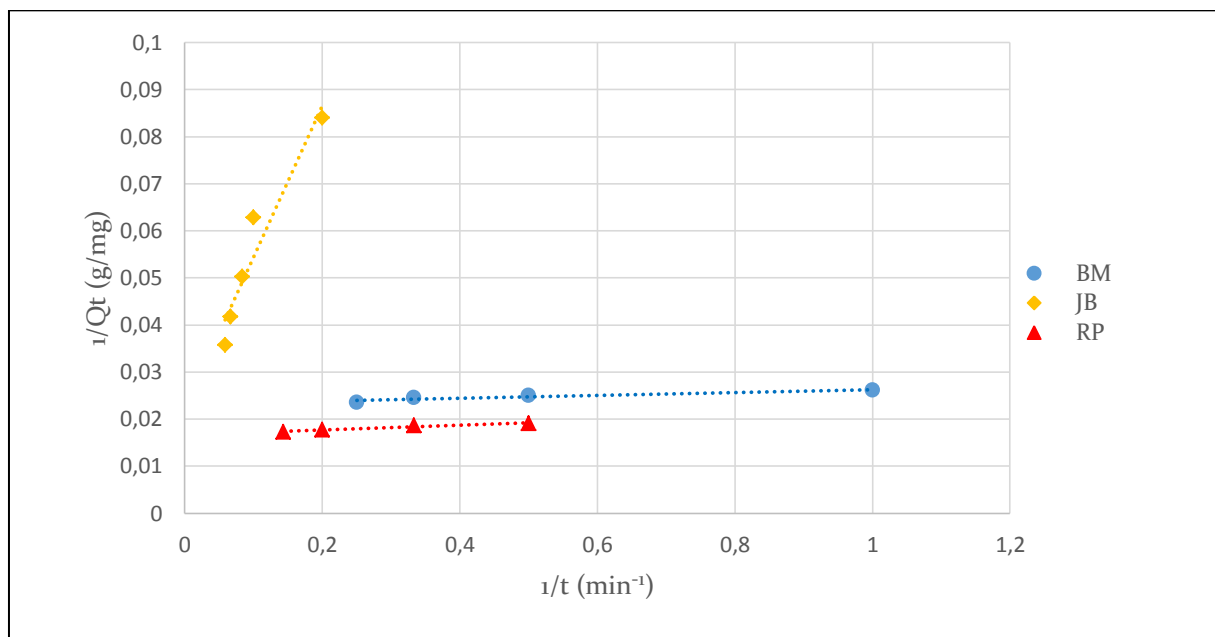


Figure VI - 7 : Modèle du pseudo-second ordre

Tableau VI - 2 : Paramètres d'adsorption suivant le pseudo-second ordre

Colorant	Equation caractéristique	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	Q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/mg.min)
<b>BM</b>	$y = 0,003x + 0,0232$	0,8936	44,14	43,10	0,1794
<b>JB</b>	$y = 0,322x + 0,0222$	0,924	35,93	45,04	0,0015
<b>RP</b>	$y = 0,0051x + 0,0167$	0,9583	59,12	59,88	0,0546

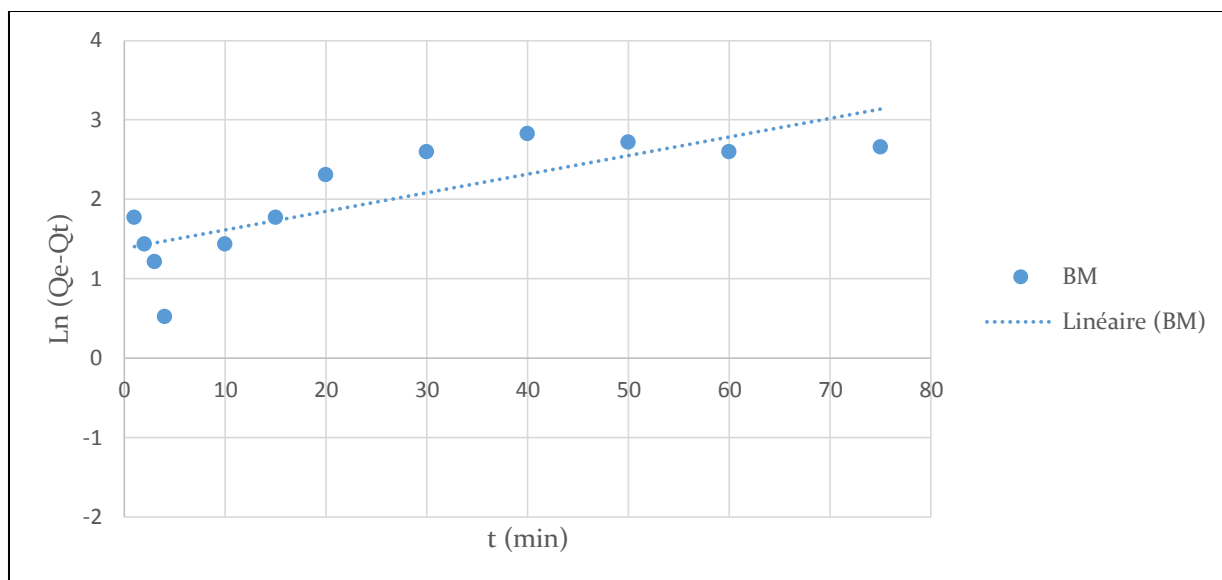
Selon les résultats regroupés dans les tableaux (VI.1) et (VI.2), nous pouvons constater que les valeurs des quantités adsorbées  $Q_e$  calculées selon le modèle du pseudo-second ordre sont les plus proches des valeurs expérimentales.

Ce modèle est donc celui qui représente le mieux la cinétique d'adsorption des trois colorants étudiés.

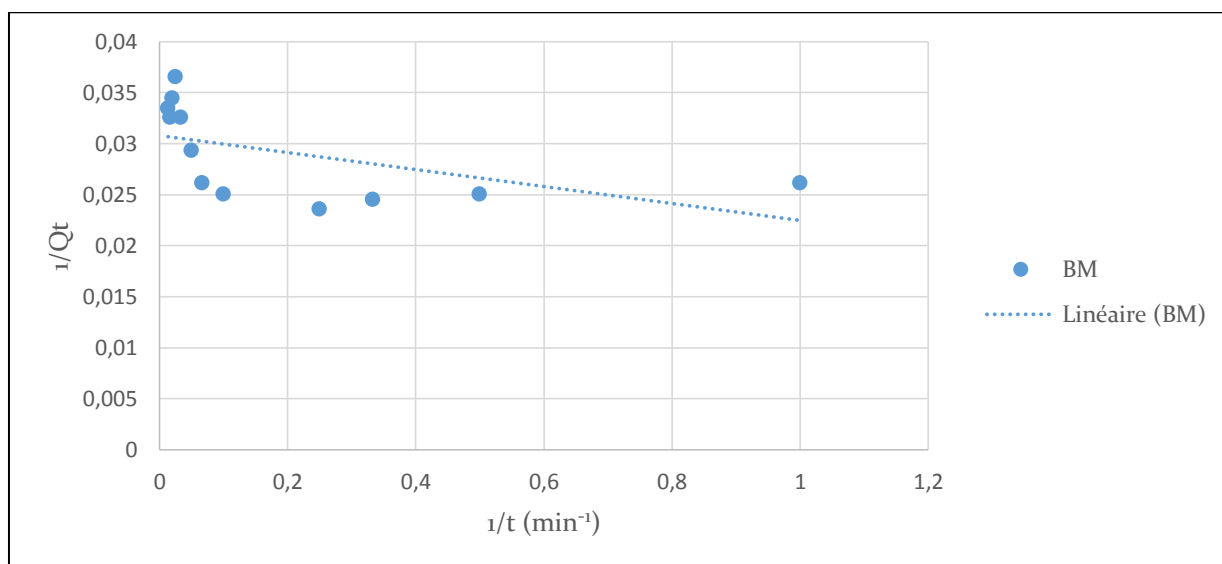
**Remarque :**

Afin de pouvoir déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du BM nous n'avons tenu compte que des temps inférieurs au temps optimal, soit 5 minutes, et ce à cause du phénomène de désorption qui se produit après ce temps-là.

Les courbes ci-dessous sont obtenues en allant au-delà du temps optimal.



**Figure VI - 8 : Modèle du pseudo-premier ordre pour le BM**

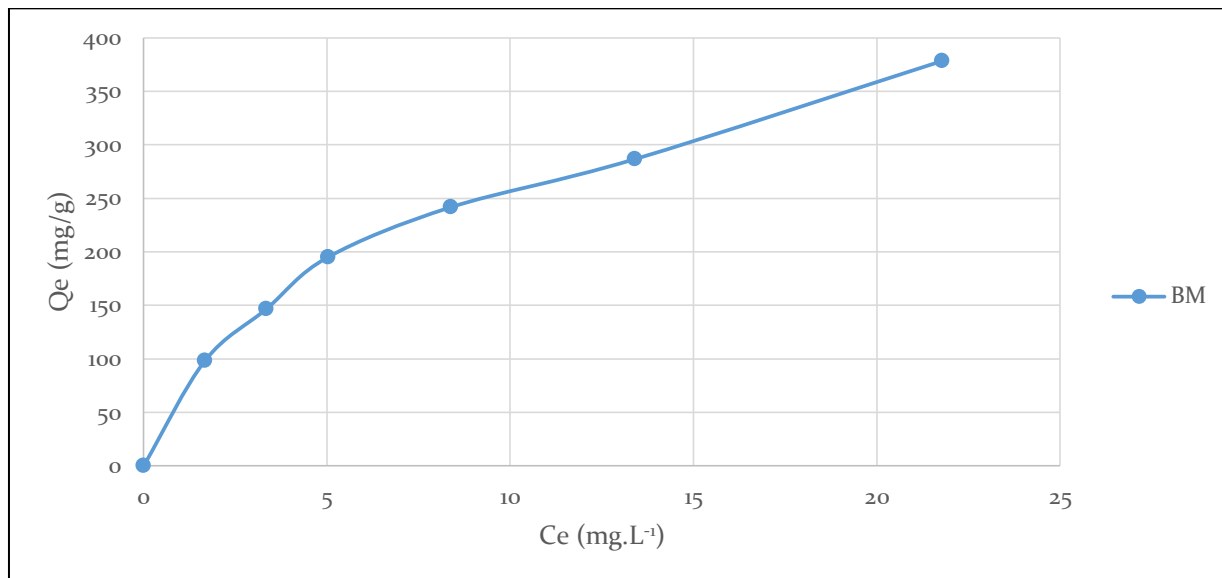


**Figure VI - 9 : Modèle du pseudo-second ordre pour le BM**

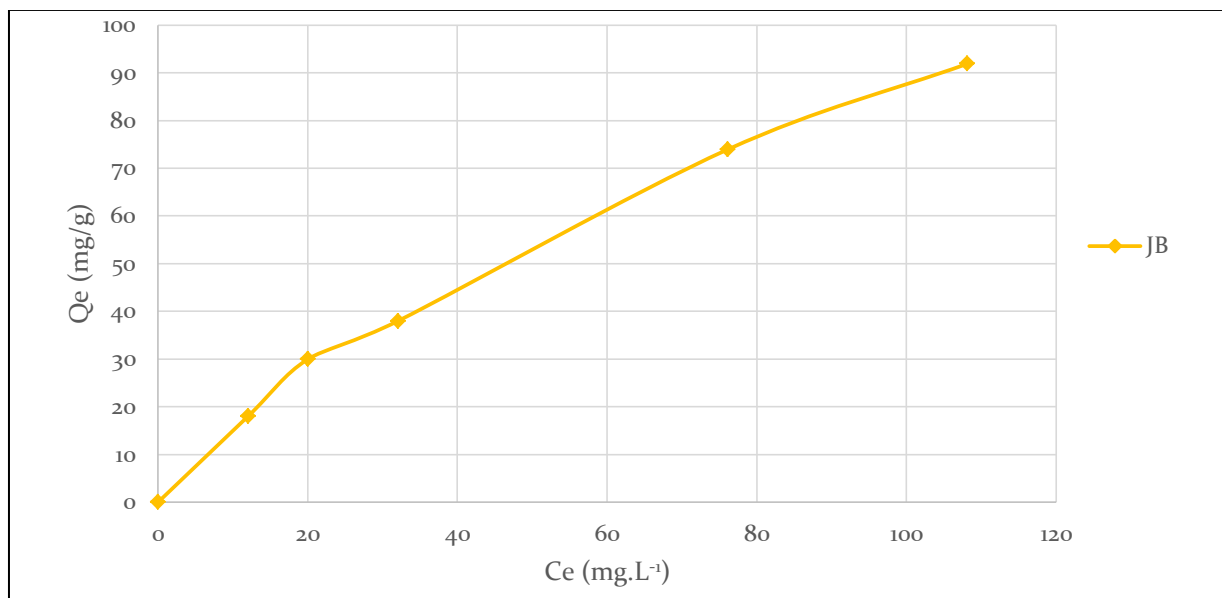
Notons donc que le temps de contact est un facteur primordial à prendre en compte lors de l'adsorption des colorants en utilisant de la bentonite comme adsorbant.

**VI.3.2 Les isothermes d'adsorption**

## a) Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

**Figure VI - 10 : Isotherme d'adsorption du BM**

## b) Isotherme d'adsorption du jaune bézathrène

**Figure VI - 11 : Isotherme d'adsorption du JB**

Les isothermes du BM et du JB ont l'allure de l'isotherme de type L. Pour modéliser ces isothermes, nous avons utilisé les modèles de Langmuir et Freundlich.

### VI.3.2.1 Modèle de Langmuir

En appliquant l'équation linéarisée (Equation III.7), nous obtenons, en traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ , le graphe suivant :

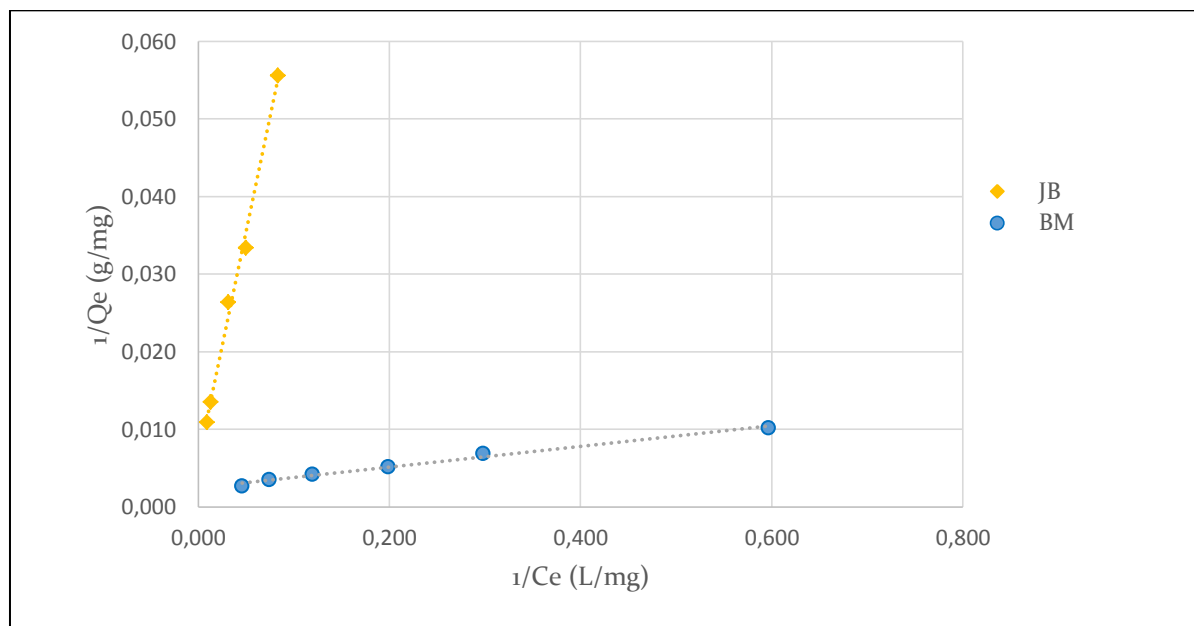


Figure VI - 12 : Isotherme de Langmuir

### VI.3.2.2 Modèle de Freundlich

En appliquant l'équation linéarisée (Equation III.8), nous obtenons, en traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , le graphe suivant :

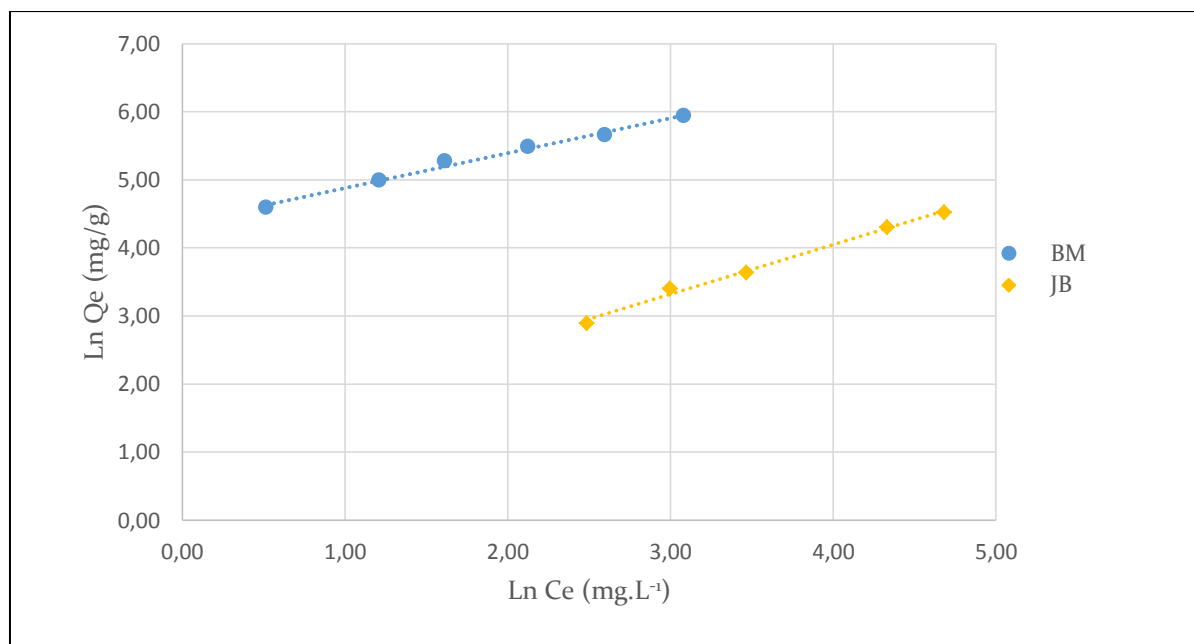


Figure VI - 13 : Isotherme de Freundlich



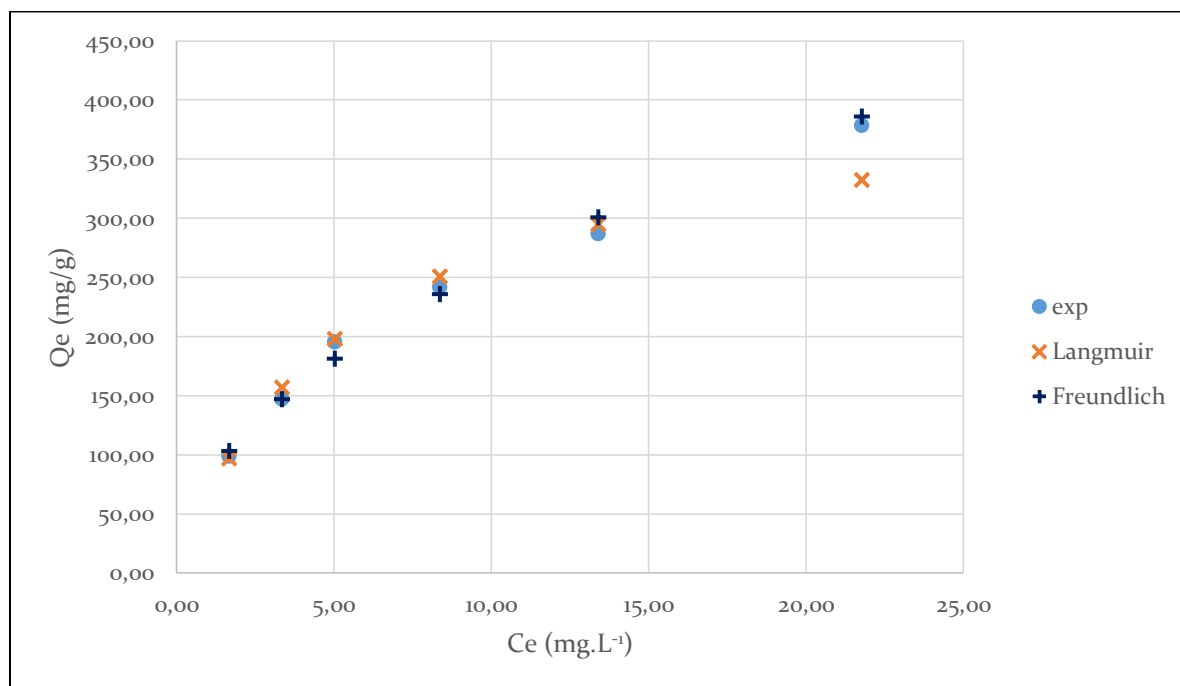
Les principaux paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich sont regroupés dans le tableau (VI-3) ci-dessous :

**Tableau VI - 3 : Paramètres principaux des modèles de Langmuir et Freundlich**

Colorant	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R^2$	n	$K_F$ (mg/g)	$R^2$
<b>BM</b>	416,7	0,18	0,9895	1,94	78,8	0,991
<b>JB</b>	172,4	0,0098	0,9933	1,37	3,11	0,9936

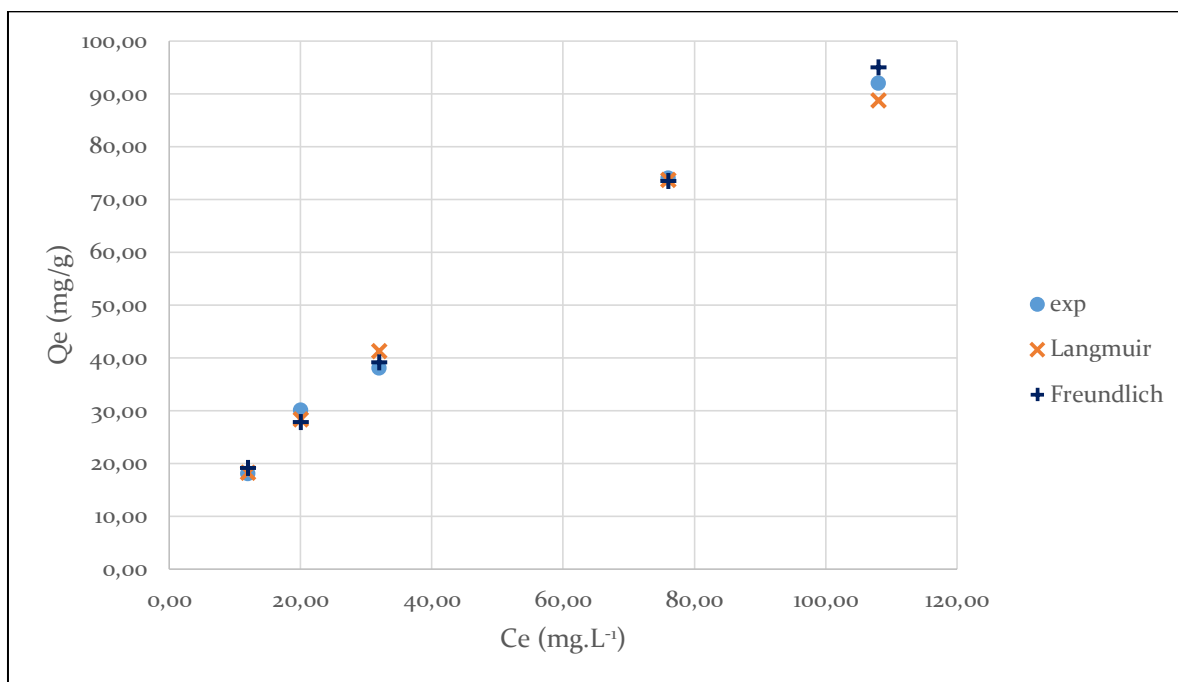
D'après les résultats du tableau (VI-3), nous constatons que pour les deux modèles nous avons des valeurs élevées du facteur de corrélation  $R^2$ . Ainsi, afin d'affirmer leur validité et de comparer les résultats graphiquement, nous avons tracé les courbes expérimentales et théoriques obtenues par les deux modèles, et ce pour les deux colorants.

a) Le bleu de méthylène



**Figure VI - 14 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théoriques pour le BM**

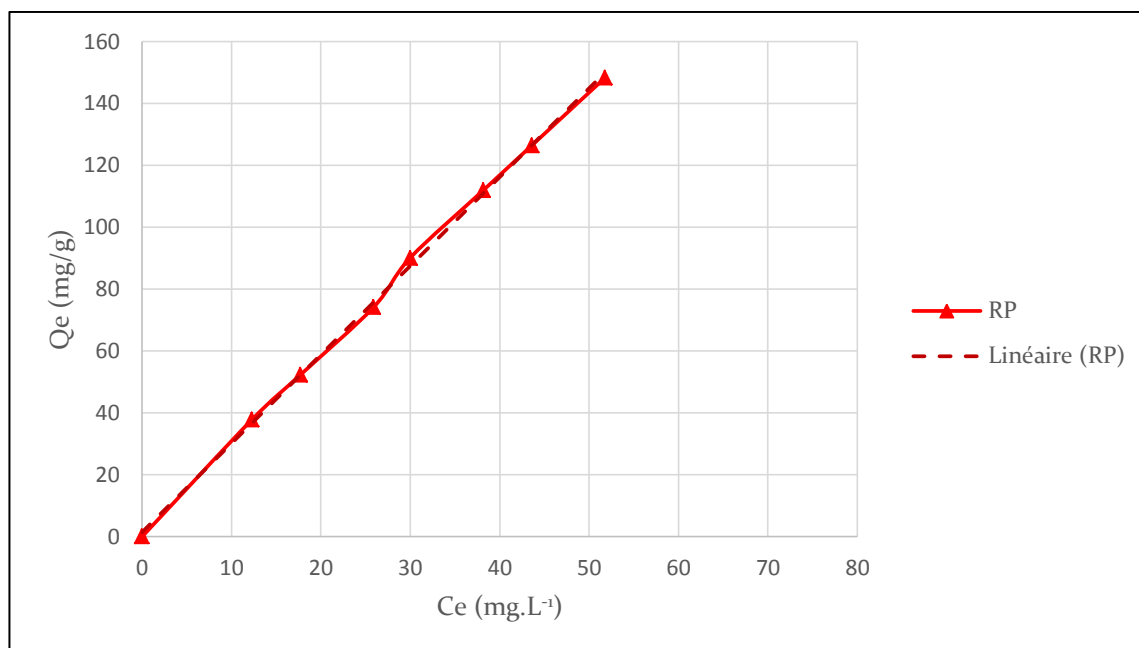
## b) Le jaune bézathène



**Figure VI - 15 : Comparaison entre les isothermes expérimentale et théoriques pour le JB**

Les courbes théoriques se superposent aux courbes expérimentale, ceci confirme que les deux modèles sont adéquats pour modéliser l'adsorption du BM et du JB sur la bentonite.

## c) Le rouge palanil



**Figure VI - 16 : Isotherme d'adsorption du RP**

Les résultats montrent que l'isotherme du RP est de classe C. La linéarité des isothermes de cette classe montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.


Elles sont obtenues lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption des colorants sur les fibres textiles, [85].

Le type d'isotherme de Nernst, (Equation III.10), décrit correctement le processus d'adsorption, il y'a une relation linéaire entre la quantité de colorant adsorbée et celle qui reste en solution.

**Tableau VI - 4 : Paramètres du modèle de Nersnt**

Colorant	Nersnt	
	K (mg/g)	n
RP	2,9064	1



*Conclusion  
générale*

## Conclusion générale

L'objectif principal de cette présente étude était de mettre en valeur l'application des argiles dans le processus d'adsorption de certains polluants organiques, que sont les colorants, fortement présents dans les eaux résiduaires des industries du textile.

En premier lieu, une synthèse bibliographique a permis de prendre connaissance de la structure poreuse de la bentonite et de son pouvoir adsorbant du à sa grande surface spécifique, ainsi que des caractéristiques des différents types de colorants.

Par la suite, les essais d'adsorption effectués sur des solutions de concentration initiale de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  ont permis d'évaluer l'influence de quatre paramètres sur le pouvoir décolorant de la bentonite, notamment le temps de contact, la masse de l'adsorbant, l'activation thermique et chimique de la bentonite. Ces essais ont eu pour objectif d'établir les lois d'équilibre par le tracé des isothermes et des cinétiques d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que :

- L'équilibre est atteint après des temps de contact très courts : 5, 10 et 20 minutes pour le BM, le RP et le JB respectivement, et ce pour un rapport solide/liquide de 1g par litre de solution.
- Le phénomène de désorption se produisant lors de la mise en contact de certains colorants, tel que le BM dans notre cas, met en évidence l'importance de ce paramètre et surtout de sa maîtrise, étant donné qu'il risque de compromettre l'efficacité du procédé.
- Un rapport solide/liquide de l'ordre de 1g : L a été considéré comme convenant pour les colorants utilisés. Ce rapport a permis d'obtenir des taux d'élimination relativement élevés : 100%, 60% et 40% pour le BM, le RP et le JB respectivement.
- La bentonite séchée à  $105^{\circ}\text{C}$ , utilisée lors de cette étude, a permis d'obtenir des résultats satisfaisants, ainsi son activation, qu'elle soit thermique ou à l'acide, n'a eu que très peu d'influence sur sa capacité d'adsorption.
- La cinétique d'adsorption des trois colorants suit le modèle du pseudo-second ordre.

- Les isothermes de Langmuir et de Freundlich correspondent de manière satisfaisante aux résultats expérimentaux du bleu de méthylène et du jaune bézathrène, elles sont donc adéquates pour décrire l'adsorption de ces deux colorants. Quant au rouge palanil, c'est l'isotherme de Nersnt qui convient pour décrire son adsorption.

Cette étude a donc permis de déterminer les capacités d'adsorption de la bentonite vis-à-vis de certains colorants.

Les résultats obtenus à l'échelle laboratoire sont encourageants pour la poursuite de cette étude, qui mérite d'être approfondie en déterminant l'influence d'autres paramètres tels que le pH, la granulométrie et les autres modes d'activation de la bentonite, ainsi que la possibilité de régénération de celle-ci, et ce afin de pouvoir étudier sa faisabilité à plus grande échelle.

## Références bibliographiques

- [1] «La pollution de l'eau,» *Fondation de l'Eau Potable Sûre - FEPS*.
- [2] «La pollution des Eaux,» *Association Intercommunale Pour le Démergement et l'Epuration Des Communes de la Province de Liège*.
- [3] L. Chahrazed, *Developpement durable et pollution de l'eau*, Académie de Versailles.
- [4] N. Oubagha, *Décontamination des eaux contenant des colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques*, Tizi Ouzou: Mémoire de Magister, Université Mouloud Mameri, 2011.
- [5] H. Roques, *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux*, Paris: Volume I. Technique et Documentation, 1979.
- [6] J. Warshaw, *L'industrie textile : Histoire, sécurité et santé*, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, Ed.3.
- [7] I. Brossard, *Technologie des Textiles*, Paris: Ed. Dunod, 1997.
- [8] S. Degrémont, *Memento Technique de l'eau*, Ed. 8, 2005.
- [9] A. Idir, «Bouchouareb explique son plan de relance de l'industrie du textile,» *TSA : Tout sur l'Algérie*, 14 Mars 2016.
- [10] «Usine de textile,» *Made in Algeria*, 2013.
- [11] OMS : Organisation Mondiale de la Santé.
- [12] D. Fues, «Colorants,» *Encyclopedia Universalis*, 2003.
- [13] H. Zollinnger, *Color Chemistry - syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*, New York: VCH Publications, 1991.
- [14] H. Trabelsi, *Etude de la dégradabilité et de la toxicité par ozonation et photocatalyse*, Thèse de doctorat, Tunisie.
- [15] W. Barthe, S. De Reguardati, *Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques*, 2012.
- [16] M. Capon, V. Courielleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes: Culture et Technique, 1999.
- [17] D. Wyart, *Colorants et pigments*, Technique de l'ingénieur, 2010.
- [18] A. Benaissa, *Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle*, Tlemcen: Mémoire de fin d'étude, Université AbouBakr Belkaid, 2012.

- [19] W. Lemikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de coprécipitation, Tizi Ouzou: Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [20] E. Errais, Réactivité des surfaces d'argiles naturelles - étude de l'adsorption des colorants, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [21] Survey of azo-colorants in Denmark - toxicity and fate of azo dyes, Danish Environmental Agency, 2000.
- [22] A. Colin, Chimie organique, Ed. Paris, Tome 2, 1970.
- [23] F. Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Pays-bas: Thèse de Doctorat, Wageningen University, 2002.
- [24] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, Journal Society, Dyers Colour, 1998.
- [25] S. Manahan, Environmental chemistry, USA: Lewis Publishing, 1994.
- [26] J.R. Easton, P. Cooper, The dye maker's view - Colour in dyehouse effluent, England: Ed. Society of Dyers and Colourists, 1995.
- [27] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, New York, 1996.
- [28] «Explication du procédé de coagulation/floculation,» 18 Mars 2016. [En ligne]. Available: <http://www.elessia.com>.
- [29] F. Mehdi, Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2014.
- [30] E. Weber, N.L. Wolfe, Kinetic studies of aromatics azo compounds in anaerobic sediment/ water systems, Environmental Toxicology Chemistry, 1987.
- [31] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, D.A. Mulholland, E. Senior, Anaerobic decolorisation of reactive dyes in conventional sewage treatment processes, Journal Water S.A.
- [32] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Characterization of textile wastewaters, Environmental Technology, Volume 15, 1994.
- [33] W.W. Eckenfelder, Chemical oxidation, Technomic Publishing Company Inc, 1992.
- [34] A. Boulal et M. Bouachema, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Oran: Mémoire de Master - Université d'Oran Mohamed Boudiaf., 2014.
- [35] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, «Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels - Application à la dégradation des polluants réfractaires,» *Journal of Water Science*, 2009 - Consulté le 18/05/2016.



- [36] C. Gatamel, H. Berthiaux, R. Cavet, Sciences et Technologies des poudres, Ecole des Mine d'Albi-Carmaux, 2008.
- [37] P. Dubreuille, « Introduction à la chromatographie, » le 16 Mars 2016. [En ligne]. Available: <http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/chromatographie>
- [38] K. Noll, V.Gouranis, W.Hou, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, USA: LEWIS Publishers, INC, 1992.
- [39] D.M. Young, D. Maridasoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed.Masson, 1982.
- [40] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Adsorption des pesticides pars les sols et leurs constituants, Ann. Agron, 1980.
- [41] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoa, Journal of Hazardous Materials B Volume 139, 2007.
- [42] J.P. Silva, S. Sousa, J. Rodrigues, H. Antunes, Adsorption of acid orange 7 dyes in aqueous solutions by spent brewery grains., Separation and Purification Technology, Volume 40, 2004.
- [43] G.Tchobanoglous, F. Murton, H.D. Stensel, Waste water engineering: treatment and reuse, Metcalf Eddy, Inc. 4th edition, 2002.
- [44] W.J. Masschelein, Processus unitaire du traitement de l'eau potable, Liège: Ed.Cebedoc Sprl, 1996.
- [45] N. Naib, Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Boumerdes: Mémoire de Magister, Université M'Hammed Bougara, 2006.
- [46] M.C. Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, Toulouse: Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse , 2007.
- [47] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe, K.Sven.Vetenskapsakad Handl., 1898.
- [48] Y.S.HO, G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat., The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998..
- [49] F.C.WU, R.L. Seng, R.S. Juang, Kenetics of colour removal by adsorption from water using activated clay, Environmental technology, 2001.
- [50] R. Chakravorti, Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, American Institution.Chemical Engineering. Journal, 1974.
- [51] J.C.Crittenden, W.G. Weber, A preductive model for design of fixed bed adsorbers, Journal of enviromental engineering, 1978.

- [52] H.Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summer, Activated carbon for water treatment, ND Edition , 1988.
- [53] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms : A review of physical bases, modeling and measurement, 2007.
- [54] C.H.Giles, D.Smith, Colloid and Interface Science, Volume 47, 1974.
- [55] M. DJAB, Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium - Application à l'adsorption d'un colorant textile (Orange Têlon, 2012.
- [56] P.C. Hiemenz, Principals of colloid and surface chemistry, New York: Ed. MARcel Dekker, 1986.
- [57] W. Stumm et J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, Ed.2. Wiley inter-science J.,Wiley &sons , 1981.
- [58] E.Tombacz, M. Szenkeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, Applied Clay Science, 2004.
- [59] N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Skikda: Univesité 20 Aout 55, 2007.
- [60] «Structure et propriétés des phyllosilicates,» these de Doctorat - Insa Lyon, Lyon, 2002.
- [61] G.Millot, Géologie des argiles, altération, sédimentologie et géochimie, Volume 47, 1965.
- [62] M. A. Belghoul, Etude du vieillissement de la bentonite de Meghnia, Alger: Mémoire de magister, 2015.
- [63] F. Butel, Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels., Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2001.
- [64] H. Ji, H. Mourad, E. Fried, J. Dolbow, Kinetics of thermally induced swelling of hydrogels., International Journal of Solids and Structures. , 2006.
- [65] S. Berkani, Traitement des eaux chargées en Nickel par une bentonite Algérienne, Mémoire de Magister, Ecole Natione Polytechnique , 2009.
- [66] A.Mehlich, Determination of cation and anion exchange properties of soils., Soil Science, 1948.
- [67] M. Laurent, Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, 2001.
- [68] R. Morel, Les sols cultivés, Paris: Ed.Lavoisier, 1996.

- [69] G. Brindley, G.W. Brown, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, London: Mineralogical Society, 1980.
- [70] H. Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles., Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2000.
- [71] A. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argile-polymères, Effets de l'ajout de polymères, Thèse de Doctorat- Université de Louis Pasteur, 2006.
- [72] S. Parker, McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences, New York: 2nd ed. McGraw-Hill, 1988.
- [73] A. Bendjama, Etude des bentonites algériennes. Application à la décoloration des huiles alimentaires, Mémoire de Magistère Ecole Nationale Polytechnique , 1981.
- [74] M.G.F. Rodrigues, Physical and Catalytic Characterization of Smectites from Boa-Vista, Paraiba, Brazil, Ceramica , 2003.
- [75] E. Srasra, Caractérisation minéralogique, propriétés physico-chimiques et application de l'argile du gisement Haïdoudi, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Faculté des Sciences, Tunis, 1987.
- [76] F. Didda, Optimisation des conditions d'activation acide d'une Bentonite de Maghnia par l'acide HCl, Tlemcen: Mémoire de fin d'étude- Université Abou Bakr BelKaid, 2014.
- [77] R. Cheblaoui, Fixation du Chrome sur une bentonite algérienne, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique , 2012.
- [78] S. Haddoum, Elaboration de catalyseurs à base de matières premières locales pour la production d'essence à haut indice d'octane, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2016.
- [79] L.Zhenwang, L. Zhenluc, L. Jranjan, The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, Rome: 15th world conference on non destructive testing , 2000.
- [80] ETAD - Ecological and Toxological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures.
- [81] «*Rouge Palanil - Fiche complète*, Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail » 16 Avril 2016. [En ligne]. Available: <http://www.csst.qc.ca/prevention>
- [82] *Colorimétrie - loi de Beer Lambert - Courbe d'étalonnage*, AdM.
- [83] E. Clervil, Synthèse de littérature sur l'utilisation de biosorbants pour l'épuration des effluents liquides chargés en polluants organiques et minéraux, Diplôme d'Ingénieur - Université Quisqueya, 2007.

- [84] F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus), Laboratoire de Chimie Physique, Université Ibn Zohr, Agadir, MAROC: Journal. Mater. Environ. Sci, 2014.
- [85] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux, Liège: Ed. Cebedoc sprl, 1992.