

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Adsorption de colorants textiles sur un
Matériau naturel**

Moulay Tayab BEN MAHAMMED, Amine Naser Allah MEHANNECHE

Sous la direction de : Mme S. HADDOUM MCA (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (28/06/2022)

Composition du Jury :

Président	Mr E.H BENYOUSSEF	Pr (ENP)
Promotrice	Mme S. HADDOUM	MCA (ENP)
Examineurs	Mme S. TOUAZI	MCA (ENP)
	Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN	MAA (ENP)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Adsorption de colorants textiles sur un
Matériau naturel**

Moulay Tayab BEN MAHAMMED, Amine Naser Allah MEHANNECHE

Sous la direction de : Mme S. HADDOUM MCA (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le (28/06/2022)

Composition du Jury :

Président	Mr E.H BENYOUSSEF	Pr (ENP)
Promotrice	Mme S. HADDOUM	MCA (ENP)
Examineurs	Mme S. TOUAZI	MCA (ENP)
	Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN	MAA (ENP)

Dédicaces

Grace à DIEU « ALLAH » le tout puissant, nous avons pu aboutir à ce modeste travail que je dédie :

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études. Que Dieu les protège !

A mes sœurs, mes frères ;

A toute la famille Ben Mahammed et la famille Haddki ;

A mes amis et ma deuxième famille :

Zaki, Ibrahim, Yasser, Mohammed blhadj, Saleh, El-hadi, Nadir, Mohcine, Sid Ali, et à tous ceux que j'aime.

Moulay Tayab

Dédicaces

Je dédie ce travail

À ma famille qui m'a doté d'une éducation digne. Son amour a fait ce que je suis aujourd'hui.

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études. Particulièrement à ma mère, ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel amour. Que ce rapport soit le meilleur cadeau que je puisse t'offrir.

À toi mon père, pour le goût à l'effort que tu as suscité en moi de part ta rigueur.

À vous mes frères

À mes amis de toujours

A tous mes enseignants du Département Génie Chimique auxquels j'exprime ma reconnaissance et ma gratitude,

Amine

Remerciements

Nous remercions Dieu, le tout puissant de nous avoir donné la patience et la force durant toutes ces années d'étude. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Nous commençons par exprimer nos plus chaleureux remerciements à notre superviseur, le Dr SALIHA HADDOUM, pour son aide, ses conseils et sa confiance en nous. Nous apprécions également son écoute, patience et sa-disponibilité perpétuelle. Sans elle, le travail ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui. Puisse-t-elle trouver ici notre profond respect et notre sincère gratitude.

Nous remercions infiniment le Pr EL-HADI BENYOUSSEF qui nous fait l'honneur de présider le jury, Dres SOUAD TOUAZI et YAMINA TCHOULAK-DAHOUN pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous tenons également à remercier Mlle RADIA BENOUGHLIS, ingénieure du Département de génie chimique, pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Un merci à tous nos camarades de la promotion Génie Chimique 2021/2022 qui ont rendu l'ambiance des études plus détendues et des plus agréables.

Nous remercions également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص: دراسة حول امتزاز الملونات النسيجية فوق البنتونيت

يعد تلوث المياه بالمواد الكيميائية غير التقليدية مشكلة كبيرة تهدد الأمن المائي في جميع القارات , التخلص من هذه الملونات عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط عملية فعالة ولكنها مكلفة للغاية

هذا العمل هو مساهمة من ناحية في معالجة المياه المحملة بأصبغ النسيج ، ومن ناحية أخرى في تثمين مادة طبيعية ، البنتونيت ، المتوفرة للغاية في بلدنا وبسعر منخفض. في الواقع ، حتى لو ظل الكربون المنشط أحد أكثر الممتزات فعالية في معالجة المياه الملوثة ، فإنه لا يزال مكلفاً للغاية.

أوضحت النتائج أن امتزاز الأصباغ بواسطة البنتونيت يكون سريعاً ، ويفضل أن يكون عند درجة حرارة منخفضة ، كما وجدنا أن معدلات الإزالة التي تم الحصول عليها عالية جداً ، مما يقودنا إلى استنتاج أن هذه العملية فعالة ويمكن استخدامها على نطاق أوسع.

الكلمات المفتاحية : البنتونيت , الأصباغ , الامتزاز , معالجة المياه

Abstract: Study on the adsorption of textile dyes on bentonite

Water pollution by recalcitrant chemicals is a major problem that threatens water security on all continents. The removal of these pollutants by adsorption on activated carbon is an efficient but very expensive process.

This work, is a contribution on the one hand to the treatment of water loaded with textile dyes, and on the other hand to the valorization of a natural material, the bentonite, very available in our country and at low cost. Indeed, even if activated carbon remains one of the most effective adsorbents in the treatment of polluted water, it remains very expensive.

The results obtained show that the adsorption process of the dyes on the bentonite is fast, preferably at low temperature, and we also found that the removal rates obtained are very important, which leads us to conclude that this process is effective and could be exploited on a larger scale.

Key Words : Adsorption, bentonite, textile dyes, treatment of water.

Résumé : Etude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite

La pollution des eaux par des substances chimiques récalcitrantes est un problème majeur qui menace la sécurité hydrique sur tous les continents. L'élimination de ces polluants par adsorption sur charbon actif est un processus efficace mais très onéreux.

Ce travail, est une contribution d'une part au traitement d'eaux chargées en colorants textiles, d'autre part à la valorisation d'un matériau naturel, la bentonite, très disponible dans notre pays et à bon marché. En effet, même si le charbon actif reste l'un des adsorbants les plus efficaces dans le traitement des eaux polluées mais il demeure toujours très onéreux.

Les résultats obtenus montrent que le processus d'adsorption des colorants sur la bentonite est rapide, de préférence à basse température, et nous avons également constaté que les taux d'élimination obtenus sont très importants, ce qui nous amène à conclure que ce procédé est efficace et pourrait être exploité à plus grande échelle.

Mots-clés : Bentonite, colorants, adsorption, traitement des eaux.

Table des matières

Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Liste des abréviations	
Introduction Générale.....	15
Partie 1: Etude Bibliographique	17
Chapitre 1: Généralités sur les colorants	18
Introduction	19
1.1 Définition.....	19
1.2 Classification des colorants	20
1.2.1 Classification des colorants selon leur nature	20
1.2.2 Classification chimique	20
1.2.3 Classification tinctoriale.....	22
1.3 Les colorants et l'environnement	25
1.3.1 Pollution des eaux par les colorants	25
1.3.2 Toxicité des colorants.....	25
1.3.3 Procédés d'éliminations des colorants textiles dans les eaux	26
Chapitre 2: Généralités sur les Argiles.....	29
Introduction	30
2.1 Origine et formation des argiles	30
2.2 Structure des argiles.....	31
2.3 Classification des argiles	32
2.3.1 Les Argiles phylliteuses ou phyllosilicates	32
2.3.2 Les minéraux interstratifiés	32
2.3.3 Minéraux Fibreux	33
2.4 Les Argiles Montmorillontiques.....	33
2.4.1 Définition de la bentonite	33
2.4.2 Structure et composition de la bentonite	34
2.4.3 Propriétés de bentonite	35
2.4.4 Applications de la bentonite	37
Chapitre 3: Généralités sur l'adsorption.....	38
Introduction	39
3.1 Définition de l'adsorption.....	39
3.2 Types d'adsorption	39

3.2.1	La physisorption (Adsorption physique).....	39
3.2.2	La Chimisorption (Adsorption chimique).....	40
3.3	Mécanisme de l'adsorption.....	40
3.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	41
3.4.1	Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption.....	41
3.5	Classification d'isotherme d'adsorption.....	43
3.6	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	45
3.6.1	Modèle de Langmuir :.....	45
3.6.2	Modèle de Freundlich :.....	46
3.6.3	Modèle de Redlich-Peterson :.....	46
3.7	Paramètres affectant l'adsorption.....	47
3.7.1	Propriétés de l'adsorbant.....	47
3.7.2	Les propriétés de l'adsorbat.....	48
Partie 2: Partie expérimentale.....		49
Chapitre 4: Préparation et caractérisation de la bentonite.....		50
Introduction.....		51
4.1	Préparation de la bentonite.....	51
4.2	Caractérisation physicochimique de la bentonite naturelle.....	51
4.2.1	Masse volumique apparente.....	51
4.2.2	La masse volumique réelle.....	52
4.2.3	La porosité.....	52
4.2.4	Le taux d'humidité.....	53
4.2.5	La colloïdalité.....	53
4.2.6	Détermination du pH.....	54
4.2.7	Détermination du pH au point de charge nulle :.....	54
4.2.8	La surface spécifique :.....	55
4.3	Caractérisations chimiques et structurales de la bentonite brute (Haddoum, 2016) .	58
4.3.1	Composition chimique de la bentonite.....	58
4.3.2	Analyse minéralogique.....	58
4.3.3	La Spectroscopie Infrarouge.....	59
Chapitre 5: Etude de l'élimination des colorants.....		60
Introduction :.....		61
5.1	Méthode d'analyse.....	61
5.2	Caractéristiques des colorants.....	62
5.3	Détermination de l'absorbance maximale λ_{max} du rouge bezacryl.....	63
5.4	Etablissement courbe d'étalonnage du rouge bezacryl :.....	64
5.5	Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption.....	64

Table des matières

5.5.1	Influence de la masse d'adsorbant :	64
5.5.2	Influence du temps de contact :	67
5.5.3	Modélisation de la cinétique d'adsorption :	69
5.5.4	Modélisation de la diffusion.....	71
5.5.5	Influence du pH :	73
5.5.6	Influence de la concentration initiale du soluté.....	75
5.5.7	Modélisation des isothermes d'adsorption :	76
5.5.8	Influence de la température :	83
Conclusion générale		88
Références bibliographiques		90

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante 19

Tableau 1.2: Différence entre les traitements des eaux usées aérobie et anaérobie [40 - 41]. 28

Tableau 2.1: Surface spécifique de quelques minéraux argileux..... 36

Tableau 2.2 : Valeurs de la CEC de quelques argiles 36

Tableau 3.1: Principales différences entre les deux types d'adsorption. 40

Tableau 4.1: Concentration en % poids des différents éléments dans la roche séchée à 110 °C..... 58

Tableau 5.1: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène. 62

Tableau 5.2: Propriétés physico-chimiques du Rouge Bezacryl..... 63

Tableau 5.3: Masses optimales de bentonite naturelle..... 66

Tableau 5.4: Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques. (BM)..... 70

Tableau 5.5: Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques. (Rb) 71

Tableau 5.6: Valeurs des coefficients de transfert de matière interne. 73

Tableau 5.7: Paramètres cinétiques les trois modèles théoriques (bleu de méthylène). 79

Tableau 5.8: Paramètres cinétiques les trois modèles théoriques (Rouge Bezacryl)..... 82

Tableau 5.9: Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption..... 85

Tableau 5.10: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur bentonite..... 87

Liste des figures

Figure 1.1: Groupe fonctionnel azoïque.....	20
Figure 1.2: Structure chimique du colorant anthraquinone.....	21
Figure 1.3: Structure de l'indigo	21
Figure 1.4: Structure du colorant triphénylméthane.	21
Figure 1.5: Structure des colorants xanthènes.	22
Figure 1.6: Structure des colorants nitrés et nitrosés.	22
Figure 1.7: Structure moléculaire du colorant rouge acide.	23
Figure 1.8: Exemples de colorant réactifs.	23
Figure 1.9: La synthèse du rouge de p-nitroaniline.....	24
Figure 2.1: Structure des argiles	31
Figure 2.2: Structure de la montmorillonite	35
Figure 3.1: Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux	41
Figure 3.2: Classification d'isotherme d'adsorption	43
Figure 4.1: PH au point de charge nulle de la bentonite naturelle	55
Figure 4.2: Spectre d'adsorption de Bleu de Méthylène.....	56
Figure 4.3: Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration en BM	57
Figure 4.4: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.....	57
Figure 4.5: Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone blanche).	58
Figure 4.6: Spectre Infra Rouge de la Bentonite brute.....	59
Figure 5.1: Représentation schématique d'une analyse spectromètre UV-visible.....	61
Figure 5.2: spectre d'adsorption du rouge bezacryl	63
Figure 5.3: Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration en RB.....	64
Figure 5.4: Influence de la masse de bentonite naturelle sur le taux d'élimination du Bleu de Méthylène ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $t=30 \text{ min}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).....	65
Figure 5.5: Influence de la masse de bentonite naturelle sur le taux d'élimination du rouge bezacryl ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $t= 30 \text{ min}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).	66
Figure 5.6: Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$; $t=30\text{min}$).....	68
Figure 5.7: Cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur la bentonite ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$; $t=30 \text{ min}$).....	68
Figure 5.8: Modèle du pseudo-premier ordre.....	68
Figure 5.9: Modèle du pseudo-second ordre.....	69

Figure 5.10: Modèle du pseudo-premier ordre.....	69
Figure 5.11: Modèle du pseudo-second.	70
Figure 5.12: Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$).....	72
Figure 5.13: Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur la bentonite ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$).....	72
Figure 5.14: Effet du pH sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle ..	74
Figure 5.15: Effet du pH sur l'adsorption de Rouge Bezacryl par la bentonite naturelle.....	74
Figure 5.16: Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Bleu de Méthylène ($m=0,1\text{g}$; $t= 30 \text{ min}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1 \text{ L}$).	75
Figure 5.17: Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Rouge Bezacryl ($m=0,07\text{g}$; $t= 30 \text{ min}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$).....	76
Figure 5.18: Modèle de Langmuir.....	76
Figure 5.19: Modèle de Freundlich	77
Figure 5.20: Modèle Redlich-Peterson	77
Figure 5.21: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Langmuir	78
Figure 5.22: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Freundlich	78
Figure 5.23: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w= 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.	79
Figure 5.24: Modèle de Langmuir.....	79
Figure 5.25: Modèle de Freundlich.....	80
Figure 5.26: Modèle Redlich-Peterson	80
Figure 5.27: Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w= 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Langmuir.	81
Figure 5.28: Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Freundlich.	81
Figure 5.29: Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.	82
Figure 5.30: Effet de la température sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle ($C_0 =100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).	84
Figure 5.31: Effet de la température sur l'adsorption de Rouge bezacryl par la bentonite naturelle ($C_0 =100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).	84

Figure 5.32: Effet de la température sur l'adsorption des deux colorants par la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$). 85

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	-
C	Colloïdalité	(%)
C _e	Concentration du soluté dans la phase liquide a l'équilibre	mg. L ⁻¹
C _t	Concentration du soluté en solution au temps t	mg. L ⁻¹
C ₀	Concentration initiale de soluté	mg. L ⁻¹
DL50	Dose létale médiane	mg. Kg ⁻¹
E	Efficacité	(%)
k _L	Constante de Langmuir	L. mg ⁻¹
K ₁	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo premier-ordre	min ⁻¹
K ₂	Constante de vitesse d'adsorption de Pseudo deuxième-ordre	g. mg ⁻¹ . min ⁻¹
k _f	Constante de Freundlich	-
Q _e	Quantité de soluté adsorbé a l'équilibre	mg. g ⁻¹
Q _m	Quantité d'adsorption maximale en monocouche	mg. g ⁻¹
Q _t	Quantité de soluté adsorbé a un instant t	mg. g ⁻¹
T	Température	C° ou K
t	Temps	min
V	Volume	L
ε	Porosité	(%)
ρ	Masse volumique	g. cm ⁻³
ΔG°	L'enthalpie libre standard de réaction	KJ. mol ⁻¹
ΔH°	L'enthalpie libre standard de formation	KJ. mol ⁻¹
ΔS°	L'enthalpie libre standard de formation	KJ. mol ⁻¹ . K ⁻¹
λ	Longueur d'onde	Nm
ω	Vitesse d'agitation	tr. min ⁻¹

Liste des abréviations

ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
b.b	Bentonite brute
B.M	Bleu de Méthylène
FAO	L'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture
OMS	L'organisation mondiale de la santé
RB	Rouge Bezacryl
SPGE	Société publique de gestion de l'eau
UV	Ultra-violet

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, il est devenu clair que le monde fait face à une pénurie croissante d'eau traitée. L'eau douce selon la société publique de gestion de l'eau (**SPGE**) ne constitue que 0,65% (0.63% d'eaux souterraines, 0.02% d'eaux de surface) des réserves d'eau de la planète.

De ce petit pourcentage d'eau douce, seuls 10 % sont consommés à des fins domestiques avec une répartition inégale. Selon l'organisation mondiale de la santé (**OMS**) environ 30% de la population de la planète n'ont pas d'eau potable à domicile.

Les industries de différents secteurs (agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, papeterie) sont de grandes consommatrices d'eau. Cependant l'industrie du textile et de la tannerie demeurent en tête de liste.

En effet, les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduelles (responsable de 20% de pollution industrielle des eaux selon **ADEME**), qui une fois évacués dans l'environnement causent une augmentation des niveaux de pollution en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Selon l'Organisation mondiale de la santé, les quatre cinquièmes des maladies dans le monde sont causées par la pollution de l'eau. Ce phénomène est considéré comme l'un des problèmes environnementaux les plus courants.

Afin de solutionner les problèmes de pollution de l'eau, différentes techniques de remédiation ont été mises au point, telles que des procédés d'oxydation avancés, d'adsorption, et de traitements biologiques ...

L'adsorption est une technique largement utilisée dans le traitement des eaux polluées, et le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé du fait de sa capacité d'épuration des effluents textiles, seulement, son plus grand inconvénient réside dans son prix relativement élevé.

Il est donc intéressant de trouver un autre adsorbant efficace et moins cher. De ce point de vue, l'utilisation des argiles comme adsorbants a attiré beaucoup d'attention en raison de son efficacité, de son coût abordable et de son abondance.

Dans la présente étude, nous évaluons le pouvoir adsorbant d'une argile naturelle, la bentonite de Maghnia, vis-à-vis de deux colorants que sont le Bleu de Méthylène (BM) et le Rouge Bezacryl (RB). Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut avec une taille de particules inférieur ou égal à 80 μm .

L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudié tels que la masse d'adsorbant, la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact, la température et le pH.

La cinétique d'adsorption a été étudiée en utilisant les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second-ordre.

Les capacités d'adsorption de l'argile ont été déterminées en utilisant les isothermes de Langmuir, Freundlich et de Redlich-Peterson

Ce travail est structuré en deux parties :

Une première partie bibliographique qui décrit :

- Les colorants, notamment les colorants textiles, leur classification, leur toxicité, leur impact environnemental et les techniques d'élimination de ces colorants ;
- Des notions fondamentales sur les argiles et la montmorillonite
- Des aspects théoriques sur l'adsorption

Une deuxième partie expérimentale comprenant :

- La caractérisation de la bentonite naturelle
- L'étude de l'adsorption de deux colorants sur une bentonite naturelle et l'influence des divers paramètres (temps de contact, concentration initiale de l'adsorbat, masse de l'adsorbant, pH et température) sur la capacité d'adsorption de cette argile.

Nous terminons par une conclusion générale.

Partie 1

Etude Bibliographique

Chapitre 1

Généralités sur les colorants

1 Chapitre 1 : Généralités sur les colorants

Introduction

Les couleurs jouent un rôle important dans la vie humaine depuis l'antiquité, il suffit d'ouvrir les yeux et de regarder ce qui nous entoure pour remarquer l'importance de la couleur dans notre vie quotidienne et réaliser qu'elles affectent notre humeur et nos émotions et donc augmente la façon dont nous apprécions notre environnement [1].

Les couleurs sont utilisées dans de nombreux domaines de notre vie quotidienne, particulièrement les couleurs synthétiques, dans la décoration, dans la peinture et dans la transmission de renseignements de base, par exemple dans les feux de circulation et les câbles électriques avec des symboles colorés [2].

1.1 Définition

Un colorant est un produit qui peut teindre une substance de manière permanente. Il est composé de groupements chromophores et auxochromes et de structures aromatiques [3].

Le chromophore est généralement formé d'un groupe d'atomes avec des liaisons chimiques doubles, où les électrons en liaison moléculaire peuvent absorber une certaine quantité de radiation visible, les groupements auxochromes servant à intensifier ou modifier la couleur initiale [4].

Tableau 1.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [5]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Azométhine (-CH=N-)	Amine secondaire (-NHR)
Azoxy (-N=N=O)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Métoxy (-OCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Iode (-I)
Thio (>C=S)	Brome (-Br)
Ethényle (-C=C-)	Chlore (-Cl)

Les colorants sont caractérisés par leur aptitude à absorber le rayonnement de la lumière dans le spectre visible (400 à 700 nm) [6], ils doivent répondre à des exigences spécifiques. Par exemple, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères pour prolonger la vie des produits textiles auxquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité de la couleur, résistance à l'oxydation chimique (y compris aux détergents) et aux attaques microbiennes. Ces attributs augmentent la stabilité des pigments organiques dans l'environnement et diminuent leur aptitude à la biodégradation [7].

1.2 Classification des colorants

Les colorants ont une structure très variée et peuvent être classés de différentes manières, selon leur nature, leur structure chimique ou selon leur domaine d'application.

1.2.1 Classification des colorants selon leur nature

1.2.1.1 Colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage, ils ont été très utilisés dans l'industrie du textile, du cuir et du papier pour des traitements spéciaux [8].

1.2.1.2 Colorants synthétiques

Ces colorants sont principalement synthétisés à partir de produits pétroliers, notamment le benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [9]. Comparés aux colorants naturels, ils sont relativement faciles à synthétiser, rapides à produire et ont une grande variété de couleurs, ils sont donc de plus en plus utilisés dans les industries de la teinture et du textile [10].

1.2.2 Classification chimique

Les colorants sont classés selon leur structure chimique en fonction de la nature du groupe chromophore. Il s'agit du squelette nécessaire à la coloration de la molécule [11].

1.2.2.1 Colorants azoïques

Appelés ainsi en raison de la présence du groupe fonctionnel azoïque ($-N=N-$), Ce type de colorant est toxique, cancérigène et résistant à la biothérapie [12].

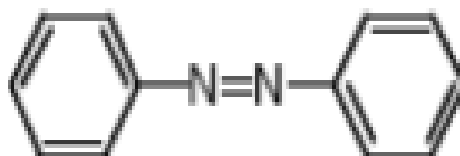


Figure 1.1: Groupe fonctionnel azoïque [16].

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus populaire car elle est largement utilisée, comptant pour plus de 50% de la production mondiale de colorants [13].

1.2.2.2 Colorants Anthraquinoniques

Ces colorants représentent 15 % des colorants synthétiques et occupent la deuxième classe de colorants commerciaux [14].

La structure du colorant est basée sur un noyau anthraquinone où le chromophore carbonyle ($>C=O$) est présent sur le noyau quinone comme chromogène

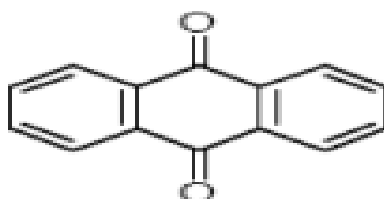


Figure 1.2: Structure chimique du colorant anthraquinone [16].

Les colorants anthraquinones ont une large gamme de teintes (toutes les couleurs du spectre visible) [15].

1.2.2.3 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo qui est obtenu à partir de l'association de deux molécules d'indoxyle avec déshydrogénation [16].

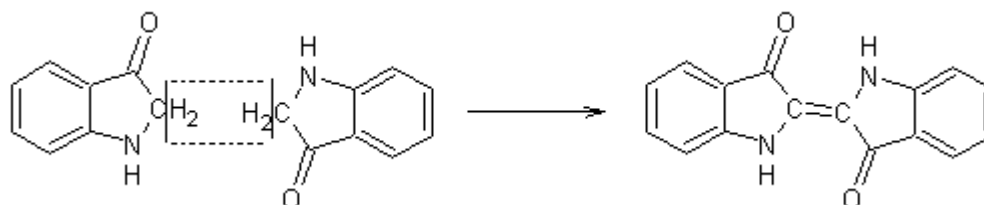


Figure 1.3: Structure de l'indigo [16].

1.2.2.4 Colorants triphénylméthanés

Ce sont des dérivés du méthane et se composent de trois cycles benzéniques liés au carbone central.

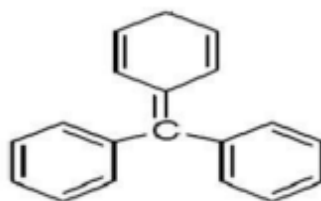


Figure 1.4: Structure du colorant triphénylméthane [16].

Ce type de colorants ont une grande importance commerciale car ils sont très largement utilisés dans l'industrie du papier et du textile. Ils sont également utilisés comme antifongique pour les poissons et volaille [17].

1.2.2.5 Colorants xanthènes

Ils sont composés de trois cycles, un cycle de pyranne et deux cycles de benzène

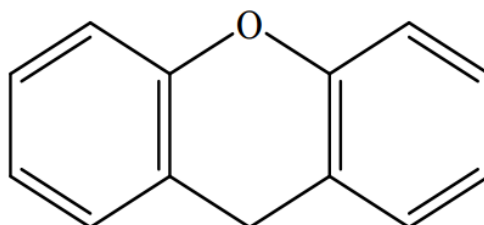


Figure 1.5: Structure des colorants xanthènes [16].

Ils sont caractérisés par une intense fluorescence et sont utilisés comme teinture de textile et comme colorants dans l'alimentation et l'impression [18].

1.2.2.6 Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants sont caractérisés par le groupement (-NO₂) qui porte en position ortho un électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés), Ils sont utilisés pour la coloration des papiers [17].

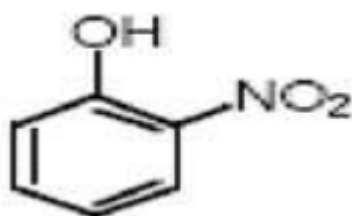


Figure 1.6: Structure des colorants nitrés et nitrosés [16].

1.2.3 Classification tinctoriale

Dans cette classification, on peut trouver des informations concernant le domaine d'application des colorants, en effet, il est possible de connaître la solubilité des colorants dans le bain de teinture, l'affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [16].

1.2.3.1 Colorants acides ou anioniques

Leur molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides, ils sont appelés anioniques à cause de l'apparition des anions comme (-SO₃⁻, -O⁻). Ils forment des liaisons ioniques avec des supports à sites cationiques, essentiellement (-NH₃⁺) [19].

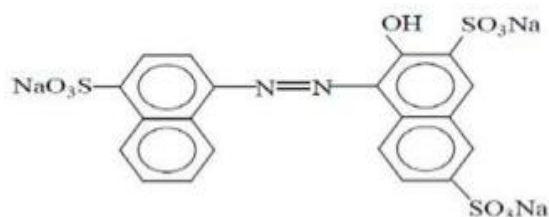


Figure 1.7: Structure moléculaire du colorant rouge acide [16].

Ils permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiées comme le nylon en bain légèrement acide [20].

1.2.3.2 Colorants basiques ou cationiques

Ces colorants sont appelés aussi cationiques car ils comportent des cations ($-NH_3^+$) qui forment des liaisons ioniques avec des supports à sites anioniques comme ($-COO^-$) terminaux de la laine, de la soie, des polyamides et aussi les ($-SO_3^-$) des fibres acryliques greffées (polyacrylonitrile sulfoné) [19]. Ils sont utilisés pour la teinture du coton et de certains types de polyamides et de polyesters modifiés [18].

1.2.3.3 Colorants réactifs

Les molécules de colorants réactifs contiennent des groupements qui peuvent réagir chimiquement avec les fibres. Les colorants réagissent avec les fibres lors de la teinture, et forment une liaison covalente entre les deux pour former un tout, ce qui améliore la solidité au lavage et la solidité au frottement [21].

Le colorant doit comporter un groupement vinylsulfone ($-SO_2-CH=CH_2$) ou un groupement triazine chloré [18].

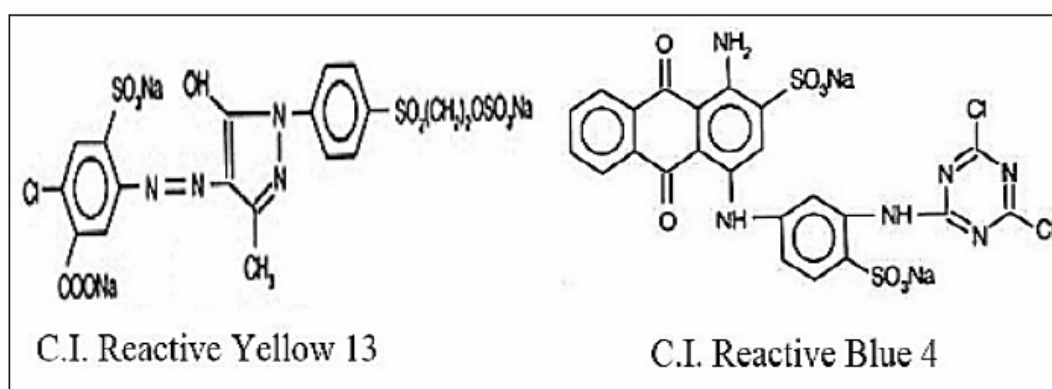


Figure 1.8: Exemples de colorant réactifs [72].

Ces colorants conviennent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

1.2.3.4 Colorants de cuve

Le terme traditionnel "colorants de cuve" provient du fait que cette méthode de teinture ne nécessite pas de températures supérieures à 50°C, et utilise des cuves en bois ou en céramique au lieu de récipients en métal [19].

Ces colorants sont utilisés dans la teinture de la fabrication du vernis à cause de leur grande stabilité à la lumière [22].

1.2.3.5 Colorants développés ou azoïques insolubles

Des colorants synthétisés sur la fibre par une copulation avec le β -naphtol et le produit de diazotisation de la 4-nitroaniline à température de 0 à 5 °C en présence d'acide sulfurique H₂SO₄ et de nitrite de sodium NaNO₂.

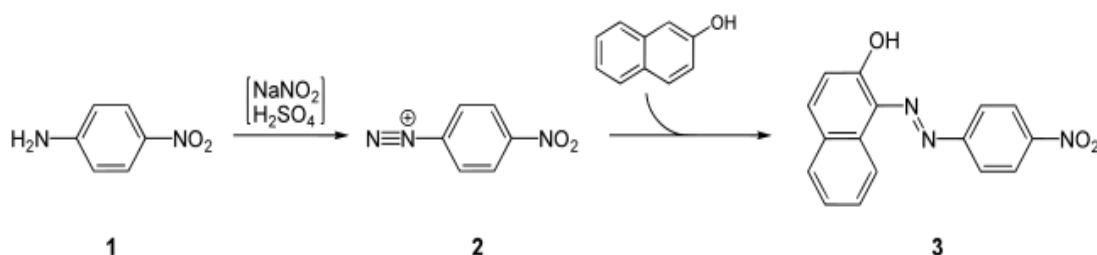


Figure 1.9: La synthèse du rouge de p-nitroaniline [16].

1.2.3.6 Colorants à mordants

Ce sont des colorants fixés sur la fibre grâce à un intermédiaire appelé mordant qui existe soit sous forme d'ion métallique (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou fer) soit sous forme d'un polyphénol [19].

1.2.3.7 Colorants dispersés

Ce sont des colorants synthétiques utilisés dans le polyester et les fibres hydrophobes apparentées. Ce sont des molécules polaires contenant des groupements anthraquinone ou azoïque. On estime que 85 % des colorants dispersés sont des colorants azoïques ou anthraquinoniques [23].

Ils sont de natures non ioniques et partiellement solubles dans l'eau. Ces colorants ont une meilleure diffusivité lorsqu'ils sont portés à des températures élevées [24].

1.2.3.8 Colorants au soufre

Le terme "colorants au soufre" désigne les substances organiques contenant du soufre utilisées pour colorer les fibres, car elles restent dans les fibres en raison de leur insolubilité. [19].

1.3 Les colorants et l'environnement

Les colorants synthétiques sont une famille de composés organiques qui sont utilisés dans divers domaines de la vie quotidienne. Environ 140 000 des 700 000 tonnes produites à l'échelle mondiale sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes de fabrication ou d'utilisation [25], ce qui pose un problème environnemental majeur, car ces substances sont particulièrement stables et peuvent persister des années.

1.3.1 Pollution des eaux par les colorants

Le secteur du textile est un grand consommateur d'eau, cette forte consommation est encore aggravée par les pertes au niveau des procédés et parfois au défaut de recyclage par certaines industries qui la rejettent directement à l'égout [26].

La pollution de l'eau selon (Boeglin (1997)) est une modification physique, chimique, biologique et microbiologique de ses propriétés suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine [27].

L'eau polluée peut contenir des polluants chimiques comme des déchets solides divers et des matières colorantes [27].

De nombreux colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Par conséquent, on se retrouve avec de grandes quantités d'eaux usées chargées de colorants résiduels [24].

Le rejet de ces eaux usées dans les écosystèmes est une source sérieuse de perturbation des organismes aquatiques, d'eutrophisation et d'aspect inesthétique et présente donc des risques potentiels de bioaccumulation qui peuvent se retrouver dans la chaîne alimentaire.

1.3.2 Toxicité des colorants

Il y a autant de types de colorants que de toxicités qui leur sont associées. Des études sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) et des mammifères ont montré que les colorants peuvent avoir des effets mutagènes et cancérigènes.

Les colorants commerciaux comme les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues, en particulier celles de la famille des triphénylméthanes, tandis que les poissons semblent être plus sensibles aux colorants acides [28-29].

D'autre part, des études toxicologiques chez le rat ont montré que 1% seulement des 4461 colorants commerciaux avaient des valeurs de DL50 inférieures à 250 mg kg^{-1} de poids corporel. Par conséquent, le risque de décès humain dû à la toxicité aiguë des colorants est considéré très faible. Cependant, nous devons garder à l'esprit que les colorants sont des substances toxiques. En effet, il est prouvé que certains colorants dispersés provoquent des

réactions allergiques, dermatologiques et autres. En outre, l'impact de l'exposition aux colorants chez les travailleurs du textile a beaucoup attiré l'attention. Ainsi, l'augmentation observée du nombre de cancers de la vessie chez les travailleurs du textile serait liée à leur exposition aux colorants azoïques [30].

L'eutrophisation est un autre problème que les colorants peuvent poser dans la nature. En effet, sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux sont des nutriments pour les micro-organismes et leur introduction en grande quantité peut entraîner des efflorescences algales désordonnées dans les rivières et les eaux stagnantes, ce qui réduit l'oxygène dissous et inhibe la photosynthèse en profondeur [31].

1.3.3 Procédés d'éliminations des colorants textiles dans les eaux

Il existe plusieurs techniques mises au point pour l'élimination des polluants organiques à l'échelle industrielle, tels que des traitements physiques et physico-chimique (adsorption, technologie membranaire, des procédés de séparation solide-liquide comme la précipitation, la coagulation, la floculation et la décantation), des traitements chimiques qui repose sur les procédés d'oxydation avancés et des traitements biologiques (traitements aérobie et anaérobie) [32].

1.3.3.1 Méthodes physiques

- **Adsorption sur charbon actif**

Cette technique basée sur le déplacement de la pollution de l'état liquide à l'état solide par l'utilisation de matériaux adsorbants.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption ; il est aussi capable d'adsorber la plupart des colorants [33].

Cette technologie nécessite des opérations ultérieures de régénération et de retraitement de déchets solides particulièrement coûteux [34].

- **Filtration membranaire**

Ce processus est réalisé en transférant le solvant à travers une membrane en appliquant une différence de pression. La taille des pores de cette membrane permet la rétention du soluté et détermine également la classe du processus. On distingue quatre classes de procédés selon la taille des pores décroissantes : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi ces procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse restent les meilleures et les plus répandues pour la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [35-36].

1.3.3.2 Méthode physico-chimique

- **Coagulation – floculation**

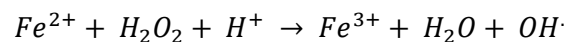
Cette méthode, utilisant des flocculants chimiques, est basée sur la transformation des particules colloïdales ou des solides en suspension en floccs, qui sont ensuite séparés par décantation et filtration en vue de leur élimination. Les floccs sont des agrégats volumineux, visibles et donc facile à séparer par coagulation [36].

1.3.3.3 Méthodes chimiques

Les techniques les plus souvent appliquées sont les procédés d'oxydation avancés, qui sont utilisés pour l'élimination des composés organiques dangereux en faibles quantités, la diminution de la toxicité et le traitement des eaux usées chargées en composés biodégradables. Parmi ces procédés en peut citer :

- **Procédé électro-Fenton :**

C'est un procédé basé sur la réaction de Fenton avec formation de radicaux hydroxyle :



Les radicaux hydroxyle sont obtenus à partir de l'application d'un faible potentiel à la cathode dans une solution saturée en O_2 en présence de catalyseur (fer ferrique Fe^{3+}) [32].

Ces radicaux détruisent les polluants organiques et assurent ainsi la détoxification de la solution [32].

- **L'Ozonation (O3)**

L'Ozonation est une méthode de traitement utilisant des réactifs chimiques oxydants (l'ozone O3) pour la stérilisation de l'eau et la destruction des germes pathogènes. Ce traitement est basé sur deux types de réaction, la première se fait de manière directe avec la molécule d'ozone et la deuxième se fait de manière indirecte avec les radicaux libres $OH\cdot$ qui provient de la décomposition de l'ozone lorsqu'il est mis en contact avec l'eau [37].

- **Peroxonation (O3/ H2O2)**

C'est une méthode basée sur le couplage entre le peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) et l'ozone pour former des radicaux libres.

Cette méthode est plus performante que l'ozonation parce que le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sur l'ozone et donc accélère la décomposition de ce dernier dans l'eau en produisant davantage de radicaux hydroxyles [38].

Cette méthode est efficace pour éliminer les micropolluants ou composés toxiques (pesticides, hydrocarbures, etc.) présents dans les eaux potables et les eaux résiduaires industrielles [38].

1.3.3.4 Traitement Biologiques

Le traitement biologique est la conversion bactérienne de la contamination en dioxyde de carbone, il y a deux catégories de procédés biologiques : le traitement aérobie qui se fait en présence d'oxygène, et le traitement anaérobie qui lui se déroule sans apport d'oxygène [39].

Les principales différences entre les deux procédés sont mentionnées dans le **Tableau 1.2** :

Tableau 1.2: Différence entre les traitements des eaux usées aérobie et anaérobie [40 - 41].

Traitement aérobie	Traitement anaérobie
- Environnement riche en oxygène	- Environnement sans oxygène
- Circulation de l'air dans les réservoirs aérobies de traitement des eaux usées.	- Absence de circulation d'air
- Pas de biogaz	- Production de biogaz
- Consomme moins d'énergie	- Consomme plus d'énergie

Chapitre 2

Généralités sur les

Argiles

2 Chapitre 2 : Généralités sur les argiles

Introduction

L'argile est la partie altérée de la roche qui affleure à la surface de la croûte terrestre. Elle résulte des modifications des minéraux de la roche sous l'action de l'eau de surface ou hydrothermale. Dans les deux cas, il existe un lien entre la présence d'argile et d'eau [42]

Depuis plusieurs décennies, l'intérêt des recherches sur les argiles dans de nombreux laboratoires à travers le monde n'a cessé de croître, en raison de son abondance dans la nature, de l'importance de la surface qu'elle développe, de la présence de charges sur cette surface et surtout de l'échangeabilité des cations entre les feuillets d'argile. Ces derniers, également appelés cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie qui confèrent à ces argiles un caractère hydrophile [43].

La formule chimique d'une argile, qui est un mélange de silicates et d'aluminates s'écrit comme suit :



2.1 Origine et formation des argiles

L'argile naît du sol en mouvement constant. On distingue trois processus de formation principaux, qui peuvent être juxtaposés.

- Le premier concerne la simple décomposition de la roche par érosion. De nombreux phénomènes caractérisent l'érosion des sols. La pluie, le vent, le gel, le dégel, les vagues et bien d'autres sont des phénomènes naturels qui provoquent la formation d'argile.
- Le deuxième processus est appelé nouvelle formation. Cela correspond à la formation de minéraux. Par liaison, les substances transportées par l'humidité du sol s'arrangent pour former une structure minérale par liaison.
- Le troisième mécanisme correspond aux processus de transformation minérale qui ont évolué par dégradation des ions minéraux argileux (perte de l'équilibre du sol) ou par accumulation (accumulation de sédiments dans les cours d'eau due à un transport excessif de l'eau) [44].

2.2 Structure des argiles

Il existe de nombreux types de minéraux argileux, chacun ayant des propriétés chimiques et comportementales uniques qui découlent de la structure du minéral argileux. Mais presque toutes les argiles ne contiennent que deux formes différentes des ingrédients de base. Ces deux composants de base de tous les minéraux argileux sont les tétraèdres de silice et les octaèdres d'aluminium. L'argile (1 : 1) contient un feuillet de chaque type ; l'argile (2 : 1) contient deux plaques tétraédriques de chaque côté d'une plaque d'aluminium octaédrique. Ces feuillets tétraédriques et octaédriques sont disposés et modifiés de diverses manières au cours de la formation minérale, ce qui donne de nombreux types de minéraux argileux (**Figure 2.1**) [45].

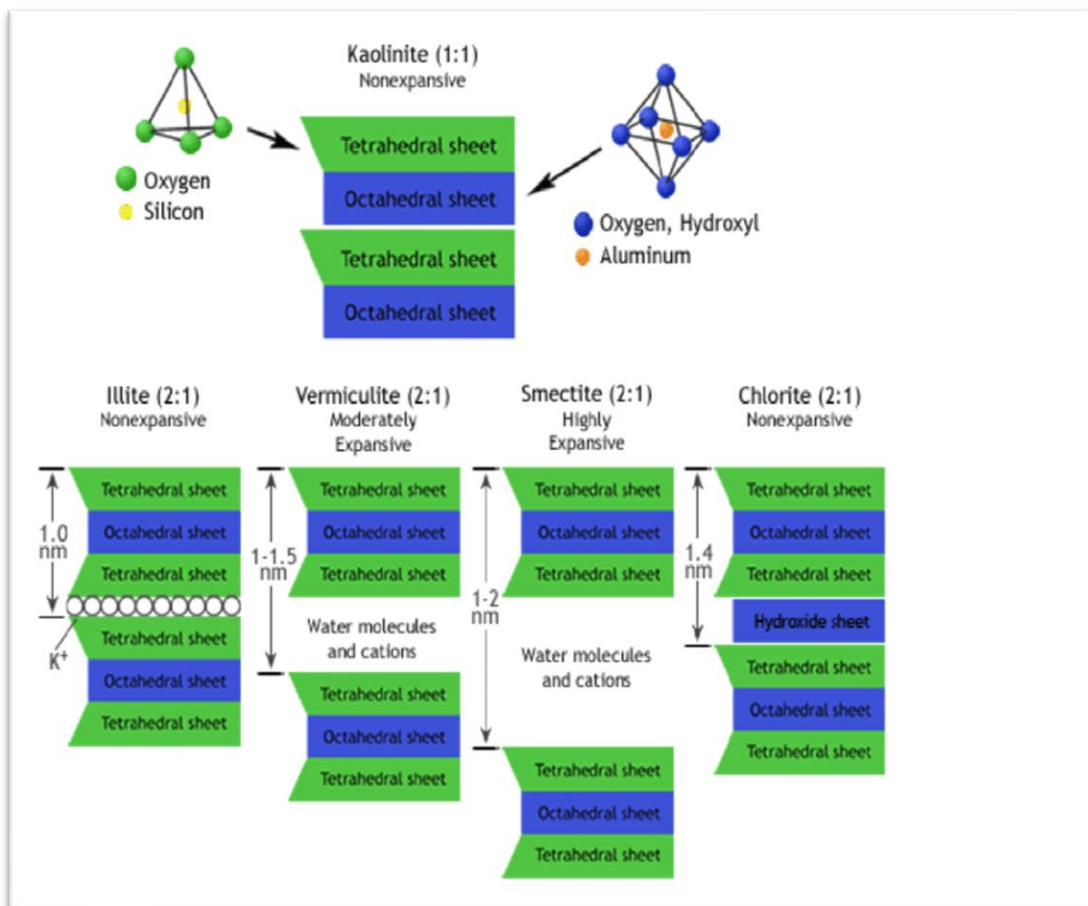


Figure 2.1: Structure des argiles [45]

2.3 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet [46].

2.3.1 Les Argiles phylliteuses ou phyllosilicates

- **Minéraux de type TO**

L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å, toutes les charges sont réparties de manière à ce que les flocons soient électriquement neutres. La cohésion de la feuille est assurée par des ponts hydrogène. Au sein de ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (kaolinite, dickite, perlite et Halloysite).

- **Minéraux de type TOT**

Ce type de minéral est composé de couches octaédriques placées entre deux couches tétraédriques. Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux car les substitutions dans les couches tétraédriques et octaédriques sont également fréquentes, ce qui conduit à la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique.

- **Minéraux type TOTO**

Ces minéraux sont dérivés d'une combinaison de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques. La charge sur le feuillet est compensée par la couche intermédiaire Octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium [47], dans ce cas, la caractéristique équidistante est d'environ 14 Å.

2.3.2 Les minéraux interstratifiés

Il existe de nombreuses combinaisons possibles entre différents minéraux, mais seules quelques-unes représentent l'essentiel de la classe moyenne naturelle.

La description du niveau intermédiaire nécessite l'identification des niveaux individuels et de leurs proportions. Ce dernier point est encore controversé, car plusieurs modèles structuraux d'illite/smectite interstitielle (I/S), l'une des familles les plus courantes de minéraux interstitiels [48].

2.3.3 Minéraux Fibreux

L'argile fibreuse contient de la sépiolite et de la Palygorskite, qui ont une structure rubanée ou unidimensionnelle, contrairement aux phyllosilicates, qui ont un réseau bidimensionnel [49].

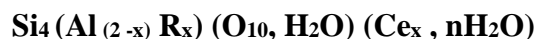
2.4 Les Argiles Montmorillonitiques

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie a fait l'objet de nombreuses études où l'intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles, la bentonite a constitué le substrat de base de plusieurs recherches. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19^{ème} siècle près de Fort-Benton dans le Wyoming (Etats Unis). Elle fait partie des sorbants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'applications tels que l'épuration des eaux, la décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, savons et détergents et dans l'industrie pétrolière [61].

En Algérie, les plus grands gisements de bentonite se trouvent au nord-ouest du pays. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) et de celle de Mostaganem (M'zila).

2.4.1 Définition de la bentonite

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites de formule brute :



Avec :

- R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni,
- Ce (cations échangeables) = Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} .

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher. Sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés qui lui sont étroitement associés. Elle peut être blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité d'adsorption élevée et par des pouvoirs d'échange ionique et de gonflement.

Les bentonites sont par définition des matériaux argileux essentiellement composés de montmorillonite. Dans la composition de la bentonite, on retrouve au moins 80 % de montmorillonite et selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de

minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulгите, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse.

Ces minéraux cristallisés et très finement divisés se définissent chimiquement, comme étant des phyllosilicates hydratés d'aluminium, ils sont constitués par la superposition de feuillets élémentaires et contiennent le plus souvent des cations échangeables, principalement Ca^{2+} ou Na^+ . En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- ✓ **Bentonites sodiques naturelles** : le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ✓ **Bentonites calciques naturelles** : 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 broyées avant leur commercialisation.

Il existe un troisième type de bentonites commercialisées, ce sont les bentonites sodiques artificielles obtenues par échange des ions Ca^{2+} des bentonites calciques naturelles par des ions Na^+ grâce à un ajout de Na_2CO_3 .

2.4.2 Structure et composition de la bentonite

La montmorillonite (**Figure 2.2**) est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate 2 :1 (famille de smectites) dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches de silicates ; ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité [50-51].

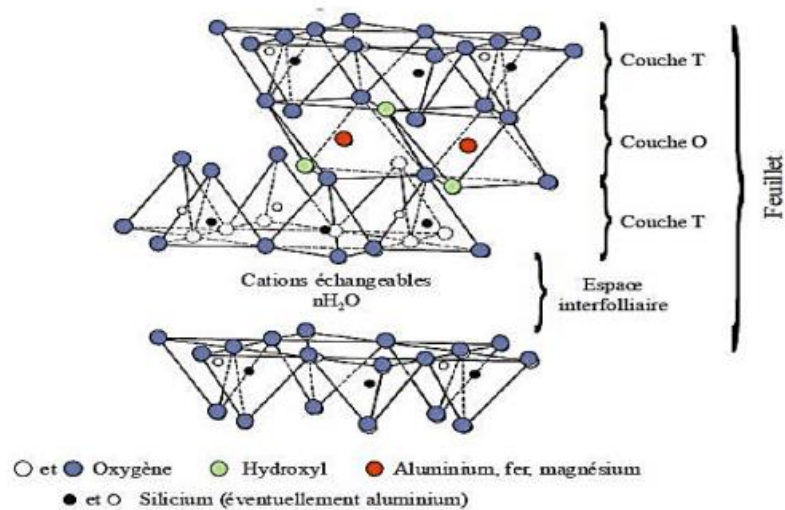


Figure 2.2: Structure de la montmorillonite [61]

2.4.3 Propriétés de bentonite

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues essentiellement à leur petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules. Ainsi, pour définir ces minéraux argileux de façon complète, il est d'usage de mentionner leurs propriétés les plus importantes :

a) Gonflement

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer, dans leur structure, des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau. La capacité de gonflement de l'argile peut atteindre 10 à 15 fois son propre volume.

b) Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme adsorbants à cause de leur grande surface spécifique [52], qui comprend la somme de deux surfaces (**Tableau 2.1**), l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace inter foliaire [53].

La surface spécifique est exprimée en m^2 par gramme d'argile, son augmentation lui donne un potentiel d'adsorption plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très

important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus les particules sont fines plus la surface spécifique est élevée (**Tableau 2.1**)

Tableau 2.1: Surface spécifique de quelques minéraux argileux [53]

<i>Mineral</i>	<i>Surface interne</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Surface externe</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)	<i>Surface totale</i> ($m^2 \cdot g^{-1}$)
<i>Kaolinite</i>	0	10-30	10-30
<i>Illite</i>	20-55	80-120	100-175
<i>Smectites</i>	600-700	80	700-800
<i>Vermiculite</i>	700	40-70	760
<i>Chlorite</i>	-	100-175	100-175

c) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (C E C), correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milli- équivalents pour cent gramme (meq /100g) [54-55].

A titre indicatif, les CEC de quelques argiles sont données sur le **Tableau 2.2** suivant :

Tableau 2.2 : Valeurs de la CEC de quelques argiles [56].

<i>Type d'argile</i>	<i>CEC en mg/100g</i>
<i>Kaolinites</i>	3-15
<i>Illites</i>	10-40
<i>Chlorites</i>	30-60
<i>Smectites</i>	80-120

d) Colloïdalité

Le terme colloïdes désigne des substances finement divisées dont les particules ne sont visibles qu'au microscope électronique. Leurs tailles sont comprises entre un nanomètre et une dizaine de micromètres. La colloïdalité est donc liée à l'extrême finesse des particules. On sait qu'à ce stade de division, les particules forment des suspensions stables, grâce à leur grande surface d'interaction.

La colloïdalité vient du fait que des charges négatives sont présentes à la surface des particules. Pour respecter l'électroneutralité des particules d'argiles, celles-ci vont s'entourer d'un certain nombre d'ions de charges opposées se répartissant selon une double couche, l'une fixe de faible épaisseur liée au solide, et l'autre diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage [57].

2.4.4 Applications de la bentonite

Compte tenu des nombreuses propriétés de la bentonite (montmorillonite) liées notamment à l'importance du pouvoir de gonflement et à la capacité d'échange cationique, celle-ci trouve des applications dans beaucoup de domaines dont les principaux sont les suivants et sont communs aux applications des argiles en général :

- ✓ A l'état brut ou transformé, les propriétés des argiles sont largement utilisées dans les industries pharmaceutiques, parapharmaceutiques et médicales [58].
- ✓ Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application en particulier celui de la dégradation des composés organiques polluants.
- ✓ Les argiles jouent également un rôle très important dans l'agriculture (adsorption et échange d'ions minéraux : rétention des polluants tels que les pesticides par exemple) et l'industrie (décoloration, dégraissage, clarification des eaux).
- ✓ Les argiles sont utilisées également comme barrières géochimiques dans le stockage des déchets.
- ✓ Dans le domaine pétrolier, la bentonite est utilisée dans les fluides de forage et dans la recherche géothermique [59].

Chapitre 3
Généralités sur
l'adsorption

3 Chapitre 3 : Généralités sur l'adsorption

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui un des techniques les plus importants. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certaines polluantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimique, chimiques, pharmaceutiques et aux applications environnementales [60].

L'adsorption se produit en raison de l'attraction d'une molécule de gaz ou de vapeur (appelée adsorbat) par une force provenant d'une surface solide (appelée adsorbant). Par exemple, ces forces attractives peuvent être de type électrostatique, comme les forces de van der Waals, et créer des liaisons physiques (que l'on appelle physisorption). Si ces forces sont de nature coulombienne, elles créent de véritables liaisons chimiques (on parle alors de chimisorption) [61].

3.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire et la polarité sont faibles. Selon Edeline [62], l'adsorption résulte de l'interaction entre la surface d'un solide, et les molécules ou sujet à l'adsorption. C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/ gaz ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide.

3.2 Types d'adsorption

La nature des forces implique deux types d'adsorption : la physisorption ou adsorption physique et la chimisorption ou adsorption chimique.

3.2.1 La physisorption (Adsorption physique)

L'adsorption physique se produit à basse température. Ce phénomène d'adsorption par un solide est dû aux forces physiques d'interaction entre les atomes qui composent la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide en contact avec le solide.

L'interaction entre la molécule de soluté (adsorbat) et la surface solide (adsorbant) est garantie par des forces électrostatiques de type dipôle, liaison hydrogène ou van der Waals. Dans ce cas, l'énergie mise en jeu est faible, inférieure à 20 kcal/mol, et l'adsorption est réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [63].

3.2.2 La Chimisorption (Adsorption chimique)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport à l'adsorption physique, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée.

Les atomes de surface vont attirer les molécules de gaz ou de liquide pour compenser cette interaction et minimiser leur énergie. L'enthalpie de chimisorption est aussi élevée que la liaison chimique (enthalpie de liaison), entre 40 et 400 kJ mol⁻¹.

La chimisorption est très spécifique et ne peut se produire qu'entre des paires adsorbant-adsorbat spécifiques. Comme la plupart des changements chimiques, elle est irréversible [64].

Tableau 3.1: Principales différences entre les deux types d'adsorption.[64]

Caractéristiques	Physisorption	Chimisorption
Température	Se produit uniquement à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbat.	N'est pas influencée par la température car se produit à toutes températures.
Enthalpie d'adsorption	Inférieure à 40kJ/mole.	Inférieure à 80kJ/mole.
Energie d'activation	Non nécessaire.	Nécessaire pour le processus.
Couches	Plusieurs couches ou monocouches d'adsorption.	Monocouche d'adsorption.
Réversibilité et irréversibilité	Processus réversible.	Processus irréversible.

3.3 Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est l'interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et une surface solide (adsorbant). Lors de l'adsorption d'une substance sur un solide, la substance est transférée de la phase liquide vers les sites actifs de l'adsorbant par les étapes suivantes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des particules vers les sites actifs) ;
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [65-66].

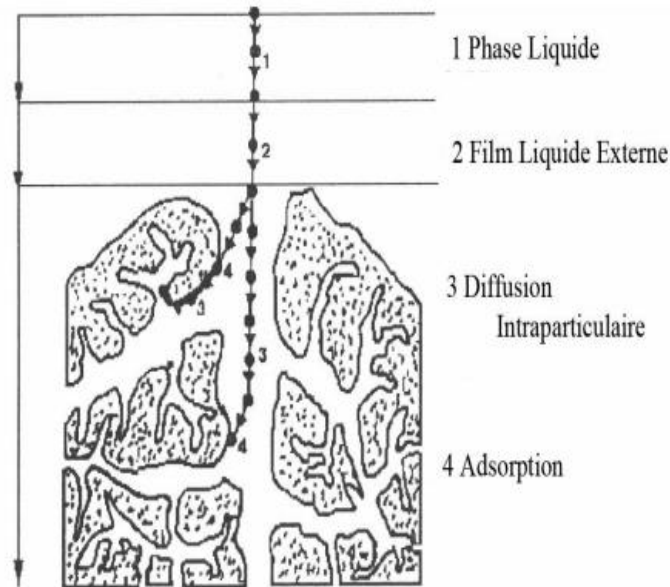


Figure 3.1: Schéma du mécanisme de l'adsorption sur un matériau microporeux [70]

3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

3.4.1 Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption et de déterminer l'ordre de la cinétique.

Les modèles cinétiques sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience, pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique suivants :

- Modèle de Pseudo-premier-ordre,
- Modèle de Pseudo-second-ordre.

3.4.1.1 Etude de la cinétique du pseudo premier ordre

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation suivante de Lagergren :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (3.1)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $Q_t = 0$, on aboutit à :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (3.2)$$

C'est l'équation d'une droite ayant pour pente k_1 et pour ordonnée à l'origine $\ln Q_e$

L'équation (3.2) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.3)$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}),

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

t : Temps de contact (min).

3.4.1.2 Etude de la cinétique du pseudo second ordre :

Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.4)$$

Après intégration entre $t=0$ et t , d'une part, et $Q_t=0$, on obtient la forme linéaire donnée par l'expression suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad (3.5)$$

Ou encore :

$$Q_t = Q_e \left(1 - \frac{1}{k_2 Q_e t + 1} \right) \quad (3.6)$$

Avec

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (min^{-1}),

Q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

Q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1}),

t : Temps de contact (min).

3.5 Classification d'isotherme d'adsorption

Le classification d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant.

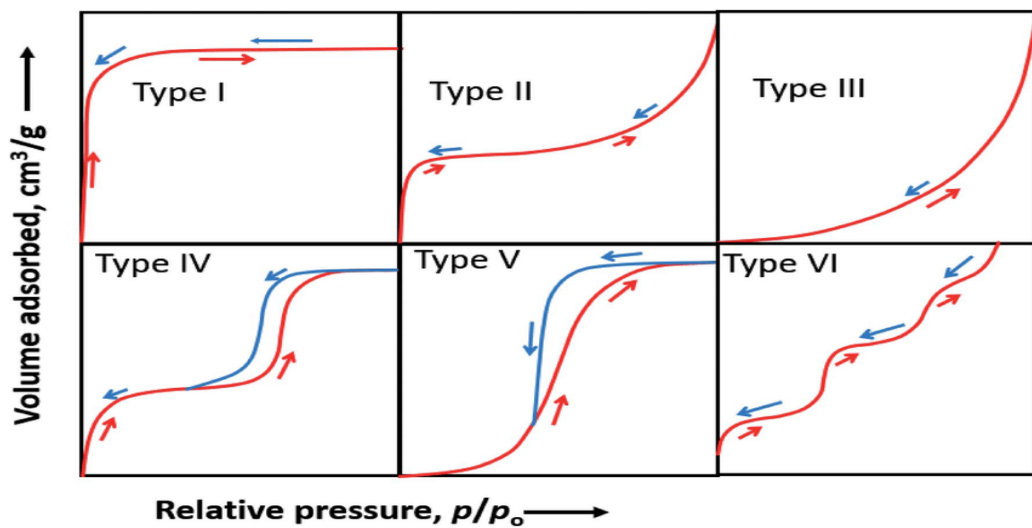


Figure 3.2: Classification d'isotherme d'adsorption [71]

a. Isothermes de type I

- Concave par rapport à l'axe P/P_0 .
- Présenté par des solides microporeux ($< 2\text{nm}$).
- Les pores sont typiquement micropores avec la surface exposée résidant presque exclusivement à l'intérieur des micropores, qui une fois remplis d'adsorbat, laissent peu ou pas de surface externe pour une adsorption supplémentaire.

- Elle suppose une adsorption limitée à une monocouche.

b. Isothermes de type II

- Présentées par des solides non poreux ou macroporeux ($> 50\text{nm}$).
- Adsorption monocouche-multicouche sans restriction.
- Le point d'inflexion indique la pression relative à laquelle la couverture monocouche est complète
- Ce type se rencontrent le plus souvent lorsque l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou sur des poudres dont les diamètres dépassent la taille des micropores. Le point d'inflexion se produit près de l'achèvement de la première monocouche adsorbée.

c. Isothermes de type III

- Convexes à l'axe P/Po.
- Caractérisées par des chaleurs d'adsorption inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.
- L'adsorption se produit lorsque l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface de l'adsorbant.

d. Isothermes de type IV

- Présentées par les solides mésoporeux.
- La partie initiale de l'isotherme de type IV suit le même chemin que celui de l'isotherme de type II.
- À des pressions plus élevées, la pente montre une augmentation de l'absorption de l'adsorbat au fur et à mesure que les pores se remplissent, le point d'inflexion se produit typiquement près de l'achèvement de la première monocouche.

e. Les isothermes de type V

- Très rares.
- Présentées par les solides mésoporeux. Taille des pores de 1,5 à 100 nm.
- Observées lorsqu'il y a une faible interaction adsorbat-adsorbant.

3.6 Modélisation des 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.

3.6.1 Modèle de Langmuir :

Le modèle de Langmuir est utilisé en physisorption et repose sur plusieurs hypothèses :

- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- **l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini**
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbés
- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.7)$$

La transformée de l'équation de Langmuir est la suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (3.8)$$

Où :

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹);

Q_m : capacité d'adsorption de saturation (mg.g⁻¹);

K_L : constante de Langmuir.

Le tracé de $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ permet de déterminer Q_m et K_L .

3.6.2 Modèle de Freundlich :

Le modèle empirique de Freundlich est donné par l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

Où

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ;

n, K_f : constantes de Freundlich.

Le tracé de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ permet de déterminer n et K_f .

3.6.3 Modèle de Redlich-Peterson :

Le modèle de Redlich-Peterson combine les paramètres des équations de Langmuir et ceux de Freundlich. Le mécanisme d'adsorption est hybride, il peut être appliqué à la fois au système homogène ou hétérogène et ne peut suivre une adsorption en monocouche idéale. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^{n_f}} \quad (3.10)$$

Et :

$$\ln\left(B_1 \frac{C_e}{Q_e} - 1\right) = n_f \ln(K_L C_e) \quad (3.11)$$

Avec :

Q_m : Capacité d'adsorption maximale de Langmuir en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$,

K_L : Constante de Langmuir en $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$,

n_f : Coefficient (de type « n » de Freundlich) compris entre 0 et 1,

$$B_1 = Q_m k_L$$

$$B_2 = k_L^{n_f}$$

Le tracé de $\ln\left(B_1 \frac{C_e}{Q_e} - 1\right)$ en fonction de $\ln(K_L C_e)$ permet de déterminer n_f et K_L .

3.7 Paramètres affectant l'adsorption

Les paramètres qui influent sur le processus d'adsorption sont :

- Les propriétés texturales et les fonctionnalités de l'adsorbant.
- Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et les conditions du milieu.

3.7.1 Propriétés de l'adsorbant

- **La surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Elle correspond à la proportion de la surface totale qui est disponible pour l'adsorption. Ainsi, la capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique, elle est exprimée en (m^2 / g) [69].

- **La porosité de l'adsorbant**

Rapport entre la somme des volumes des petites cavités, fissures et espaces intergranulaires, présents dans un matériau, et le volume total du matériau pris en compte [67].

- **La structure de l'adsorbant**

La quantité d'espèces adsorbées augmente avec la diminution de la taille des particules et de la taille des pores de l'adsorbant. Mais si la taille des pores est inférieure au diamètre de la molécule, l'adsorption du composé est négative même si la surface de l'adsorbant a une forte affinité pour le composé.

La distribution de la taille des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [67].

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [68].

- **La nature de l'adsorbant**

La nature des groupements fonctionnels de surface affecte la capacité d'adsorption qui joue un rôle dans la nature des interactions entre ces groupements et les molécules d'adsorbat [69].

3.7.2 Les propriétés de l'adsorbat

Toutes les substances ne peuvent pas être adsorbées de la même manière. La capacité de rétention des contaminants dépend :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De la structure et de la taille des molécules. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De la solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- De la concentration [70].

Partie 2

Partie expérimentale

Chapitre 4

Préparation et

caractérisation de la

bentonite

4 Chapitre 4 : Préparation et caractérisation de la bentonite

Introduction

Dans notre travail, nous avons utilisé un échantillon de bentonite provenant du gisement de Maghnia. Diverses propriétés physico-chimiques de cette argile ont été déterminées telles que la teneur en humidité, colloïdale, la masse volumique, le pH, la surface spécifique, la porosité, et le pH au point de charge nulle.

4.1 Préparation de la bentonite

La bentonite utilisée dans ce travail provient d'un gisement de Hammam-Boughrara à Maghnia (ouest de l'Algérie) dont les réserves sont estimées à deux millions de tonnes.

Après broyage dans un broyeur à boulets et tamisage de la bentonite au niveau du laboratoire de génie civil MADACI – SATOUR de Sétif, les particules de bentonite inférieures à 80 μm ont été retenues puis séchées à une température de 105°C jusqu'à poids constant.

4.2 Caractérisation physicochimique de la bentonite naturelle

Afin de déterminer les caractéristiques-physico chimiques de la bentonite, différentes méthodes et techniques de caractérisation ont été utilisées.

4.2.1 Masse volumique apparente

C'est une grandeur physique définie comme le rapport de la masse d'un matériau sur son volume.

Pour ce faire une masse 'm' connue de bentonite est introduite dans une éprouvette graduée de 5 mL, le volume occupé par cette masse est déterminé par simple lecture ; la masse volumique apparente est calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho_{\text{apparent}} = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

Où :

m: est la masse en g de bentonite introduite dans l'éprouvette

v : le volume en cm^3 occupé par la masse de bentonite

ρ_{apparent} : la masse volumique apparente (g/cm^3)

On trouve : $\rho_{\text{apparent}} = 1,077 \text{ g/cm}^3$

4.2.2 La masse volumique réelle

Pour déterminer cette grandeur on introduit une masse connue m_B de bentonite dans un pycnomètre de volume $v_P = 5 \text{ mL}$, puis on n'ajoute goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée un volume ' v_M ' de méthanol, enfin on calcul la masse volumique par la relation suivante :

$$\rho_{\text{reel}} = \frac{m_b}{v_P - v_m} = \frac{m_b}{v_P - \frac{m_m}{\rho_m}} \quad (4.2)$$

Où :

m_b : Est la masse en grammes de bentonite introduite dans le pycnomètre

v_P : Le volume en cm^3 du pycnomètre

v_m : Le volume en cm^3 de méthanol ajouté

m_m : La masse du méthanol dans le pycnomètre en gramme 'g'

ρ_m : la masse volumique en g/cm^3 du méthanol

ρ_{reel} : La masse volumique réelle en g/cm^3

On trouve : $\rho_{\text{reel}} = 2,169 \text{ g/cm}^3$

4.2.3 La porosité

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). La porosité est aussi une grandeur physique définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

Pour déterminer cette grandeur, on introduit une masse ' m ' d'adsorbant dans une éprouvette de 5mL, puis on n'ajoute goutte à goutte à l'aide une burette un volume v_2 de méthanol jusqu'au recouvrement total de la masse de bentonite. La porosité de l'adsorbant est calculée comme suit :

$$\varepsilon = \frac{v_2}{v_1} \quad (4.3)$$

Où :

v_1 : Le volume en cm^3 de la masse occupée par la bentonite dans l'éprouvette

v_2 : Le volume en cm^3 de méthanol ajouté

ε : La porosité

Le résultat obtenu est : $\varepsilon = 55,555 \%$

4.2.4 Le taux d'humidité

Le taux d'humidité correspond à la présence d'eau dans une matière solide. Pour déterminer cette grandeur, nous pesons une masse de bentonite m_1 que nous introduisons dans une étuve à $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Après 24h de séchage, la bentonite est retirée et mise à refroidir dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité, soit m_2 la masse séchée. Le taux d'humidité est calculé à partir de la relation suivante :

$$H\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (4.4)$$

Où :

m_1 : Est la masse en gramme de bentonite avant séchage

m_2 : La masse en g de bentonite après séchage jusqu'aux poids constant

$H\%$: Le taux d'humidité

Le résultat obtenu est : $H\% = 3.907$

4.2.5 La colloïdalité

Les colloïdes ou "solutions" colloïdales sont des mélanges (liquides, gels) qui contiennent des particules en suspension, Le caractère colloïdal de l'argile est dû aux charges négatives présentes à la surface de la particule qui exercent des forces de répulsion entre les grains argileux et les particules ne tendent plus à se rassembler en agrégats assurant la stabilité de la suspension.

La colloïdalité a été déterminée comme suit : dans un erlenmeyer de 200 mL contenant 100 mL d'eau distillée, nous y introduisons 4 g de bentonite, auxquels nous y ajoutons une

masse de 0,2 g d'oxyde de magnésium MgO, la solution est mise sous agitation pendant 10 min, puis laissée décanter pendant 24 h. [72]

$$C = 100 - V \quad (4.5)$$

Où :

V : est le volume du surnageant en mL

C : la colloïdalité en 'mL'

On trouve $C=45\text{mL}$

4.2.6 Détermination du pH

Le pH est une mesure de l'activité chimique des ions hydrogène H^+ en solution. En particulier, en solution aqueuse, ces ions sont présents en tant qu'ion hydronium (H_3O^+). En général, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

Le principe consiste à mettre en contact une masse de 5g de bentonite avec 50mL d'eau distillée, la solution est mise sous agitation pendant 30 min avec une vitesse de rotation 500tr/min. Après une décantation de 48h, le pH de l'eau surnageante est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Hanna Instruments, modèle pH 210) muni d'une électrode combinée verre, Ag, AgCl. Le résultat obtenu est le suivant : **pH=9**

4.2.7 Détermination du pH au point de charge nulle :

Le pH au point de charge nulle (pH_{ZPE}) correspond au pH du milieu pour lequel la charge de protons nette s'annule, c'est donc le pH pour lequel les espèces $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont adsorbées en quantités égales.

Pour ce faire, dans des erlens de 250 mL nous avons mis des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01M). Afin de balayer tout le domaine de pH allant de 2 à 14, celui-ci est ajusté en ajoutant des solutions de NaOH (0.1M) ou de HCl (0.1M). Les solutions obtenues sont alors mises en contact avec 0,1 g de bentonite, Après une de 48 h à 500 tr/min, nous avons procédé à la mesure du pH final. L'évolution du pH final en fonction du pH initial est donnée par la figure suivante (**Figure 4.1**).

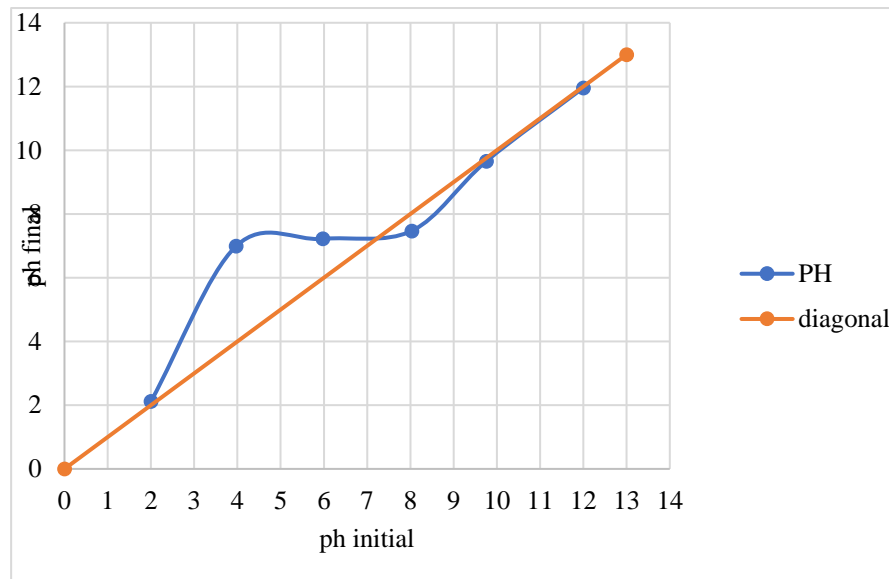


Figure 4.1: PH au point de charge nulle de la bentonite naturelle

Le point d'intersection de la courbe obtenue avec la diagonale indique le pH au point de charge nulle. La valeur obtenue est : $\text{pH}_{\text{zpe}} = 7,22$

4.2.8 La surface spécifique :

Représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, elle est exprimée en m^2/g . Elle est influencée par la taille, la forme, la composition minéralogique et l'état de surface des grains.

Pour déterminer cette grandeur nous utilisons la relation suivante :

$$S = Q_m \times N_a \times S_m \quad (4.6)$$

Où :

Q_m : la quantité maximale de bleu de méthylène absorbée par la bentonite en (g/mol)

N_a : le nombre d'Avogadro qui est égal a $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

S_m : l'aire occupée par la molécule de bleu de méthylène, égale à 130 \AA^2

Pour déterminer Q_m nous avons effectué les étapes suivantes :

4.2.8.1 Détermination de la longueur d'onde longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène

Afin d'établir la courbe d'étalonnage pour le bleu de méthylène, il est nécessaire d'effectuer un balayage spectral pour déterminer la longueur d'onde donnant une absorbance maximale (λ_{\max}).

A partir de solutions a 10mg/l, on détermine λ_{\max} de bleu méthylène dans l'intervalle [440nm – 680nm].

La **Figure 4.2** donne le spectre du bleu de méthylène dans le visible.

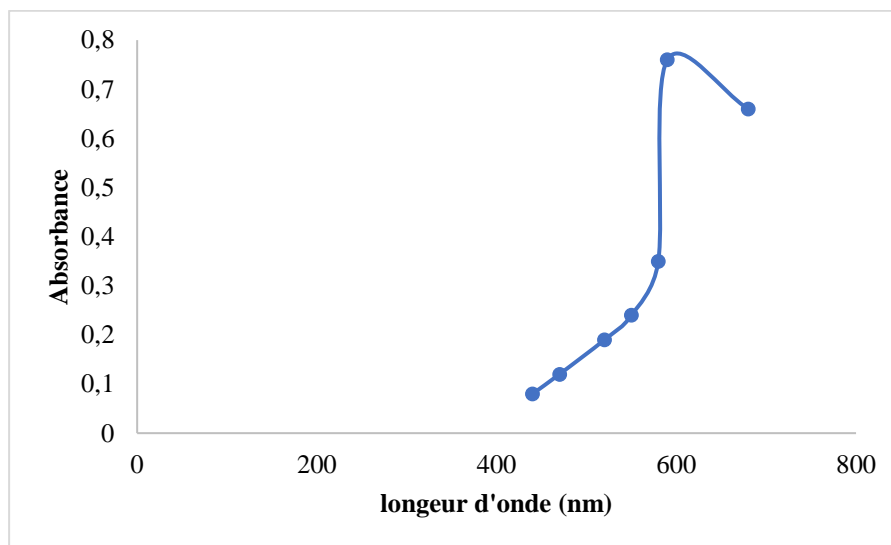


Figure 4.2: Spectre d'adsorption de Bleu de Méthylène.

La valeur obtenue est **590 nm**

4.2.8.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Le dosage, en chimie analytique, est une technique qui permet de déterminer la concentration d'une substance précise. Le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration, appelé courbe d'étalonnage, permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de la mesure de l'absorbance de solutions.

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène a été établie selon un même protocole, on prépare 13 solutions fille avec des concentrations (allant de 2mg/L à 100mg/L) à partir d'une solution mère (100mg/L). On mesure l'absorbance de chaque solution à l'aide d'un spectromètre UV-visible (Jenway 6850) et on porte l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène (**Figure 4.3**)

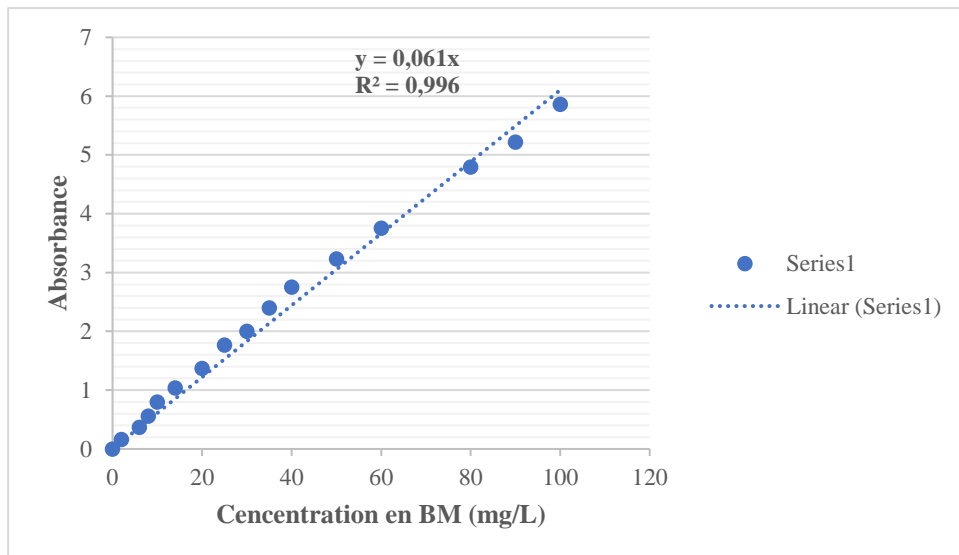


Figure 4.3: Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration en BM

4.2.8.3 Détermination de la courbe d'isotherme d'adsorption

On met en contact une masse de 0,1 g de bentonite avec 100 mL des différentes solutions de bleu de méthylène (100, 120, 150, 200, 250 et 300mg/L) sous agitation à 500tr/min pendant une durée de 30 min, Avant de mesurer l'absorbance, les solutions sont centrifugées à 3000 tr/min durant 30 min, Les mesures effectuées nous ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption (Figure 4.4).

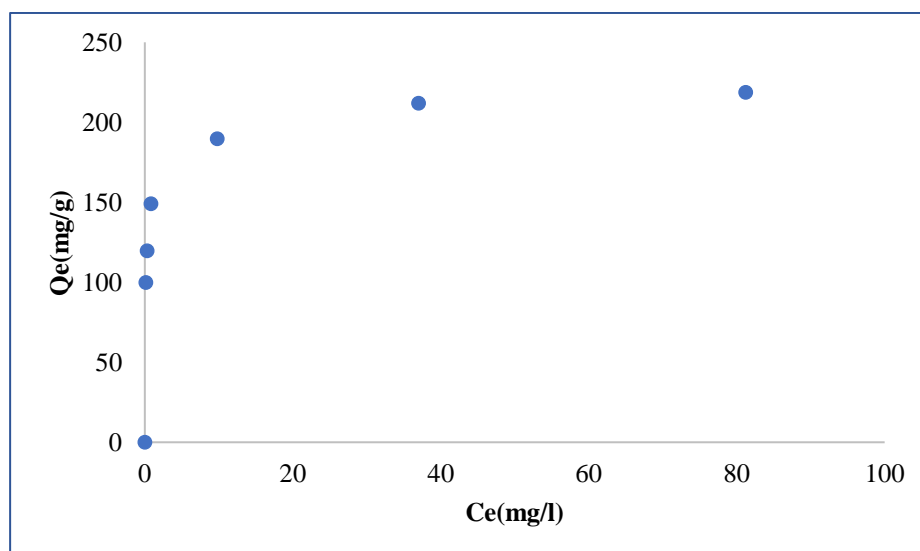


Figure 4.4: Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.

D'après la figure 4.4, nous trouvons $Q_m = 218.81$ mg/g qui permet d'évaluer la surface spécifique de la bentonite naturelle. Qui est trouver égal à 513.12 m²/g

4.3 Caractérisations chimiques et structurales de la bentonite brute (Haddoum, 2016)

4.3.1 Composition chimique de la bentonite

La composition chimique de la bentonite brute a été déterminée par Spectromètre d'émission optique à plasma induit (ICP-AES) JY 124 au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

Tableau 4.1: Concentration en % poids des différents éléments dans la roche séchée à 110 °C.

% <i>Poids</i>	Perte 110	Somme	Perte 1000	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
b.b	8.73	93.01	4.82	62.6	16.1	3.09	0.42	2.08	0.035	0.205	1.63	1.95	0.118

Les résultats de cette analyse chimique montrent que les principaux composants de la bentonite sont la silice et l'alumine, avec une forte teneur en magnésium et en fer. Le rapport moléculaire de l'oxyde de silicium et d'aluminium SiO₂/Al₂O₃ représente un indice caractéristique de la montmorillonite, qui est généralement compris entre 2 et 4.

Dans le cas de la bentonite étudiée, le rapport de 3,88 confirme la prédominance de la montmorillonite, qui s'explique par sa forte teneur en SiO₂ (silice libre).

4.3.2 Analyse minéralogique

Comme le montre le diagramme de diffraction de la bentonite brute de la figure 4.5, des minéraux tels que la montmorillonite (M), l'ilite (I), le quartz (Q) et la kaolinite (k) sont présents.

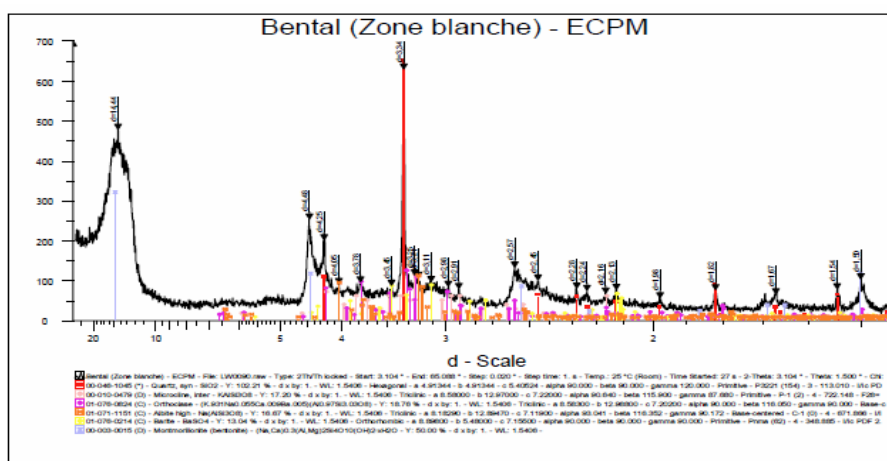


Figure 4.5: Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone blanche).

4.3.3 La Spectroscopie Infrarouge

Pour évaluer les propriétés chimiques des matériaux, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à l'aide d'un spectromètre à transformation Perkin Elmer Fourier équipé d'un séparateur KBr. Le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite est donné par la figure 4.6 suivante :

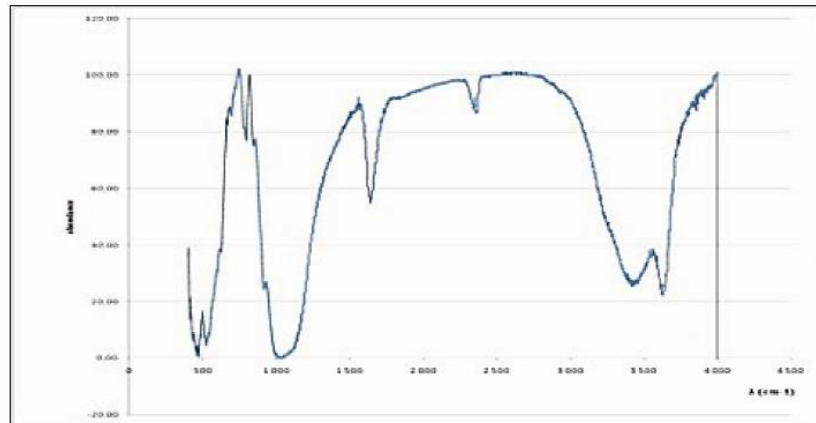


Figure 4.6: Spectre Infra Rouge de la Bentonite brute.

Nous remarquons la présence des bandes d'absorption aux liaisons Si-O (entre 900-1200 cm^{-1} centrée vers 1040 cm^{-1}), Si-O-M (528 et 478 cm^{-1}), M-OH (avec M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques ainsi qu'un grand nombre de groupements OH (entre 3200-3800 et 1600-1700 cm^{-1}), et des impuretés cristallines.

Chapitre 5

Etude de l'élimination des colorants

5 Chapitre 5 : Etude de l'élimination des colorants

Introduction :

Dans ce chapitre, nous évaluons l'efficacité de la Bentonite pour la purification des colorants (bleu de méthylène BM et rouge bezacryl RB). Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de différents paramètres sur la capacité d'adsorption : temps de contact, concentration des molécules adsorbées, pH de la solution, dosage de l'adsorbant et température. Après cela, nous avons essayé d'appliquer différentes lois cinétiques telles que le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intra-particules pour simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des colorants. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

5.1 Méthode d'analyse

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Les analyses sont réalisées sur un colorimètre de type spectromètre UV-visible (Jenway 6850) [73].

Le principe de fonctionnement de l'appareil étant très simple comme le montre la figure suivante :

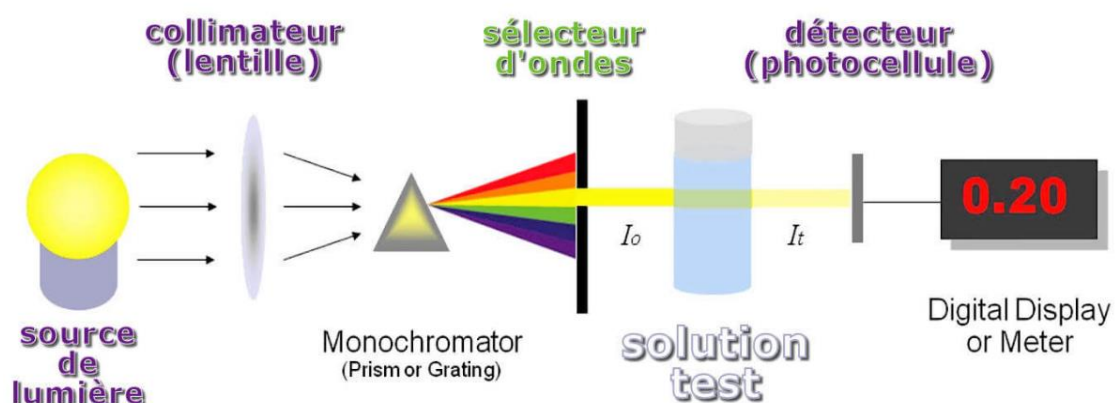


Figure 5.1: Représentation schématique d'une analyse spectromètre UV-visible [73]

L'absorption de la lumière est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon l C \quad (5.1)$$

Un faisceau lumineux de longueur d'onde λ 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 inférieure à I_0 , la différence est absorbée par la substance étudiée.

Avec :

A : Absorbance. **C** : Concentration de l'espace absorbante.

ϵ : Coefficient spécifique d'absorbance molaire (ex-coefficient d'extinction molaire) en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$,

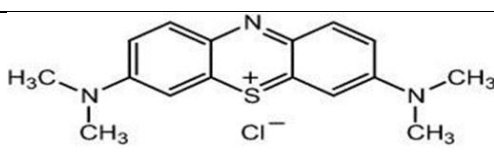
I_0 : Intensité du rayonnement incident (avant traversée de la cellule), **I** : Intensité du rayonnement transmit (après traversée de la cellule), **l** : Trajet optique de la cellule en cm.

5.2 Caractéristiques des colorants

Nous avons travaillé avec un colorant textile synthétique qui est le rouge bezacryl et un colorant très répandu qui est le bleu méthylène.

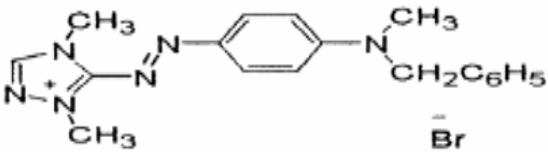
a) Le Bleu de Méthylène :

Tableau 5.1: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

<i>Propriétés chimiques</i>	
<i>Nomenclature</i>	<i>Bis-(Diméthylamino) -3,7 phenazathionium chlorure</i>
<i>Formule brute</i>	<i>C16 H18 Cl N3 S</i>
<i>Formule développée</i>	
<i>Masse molaire</i>	<i>319,852 g/mol</i>
<i>Propriétés physiques</i>	
<i>Température de Fusion</i>	<i>180 °C</i>
<i>Solubilité dans l'eau à 20 °C</i>	<i>50 g/l</i>

b) Le Rouge Bezacryl :

Tableau 5.2: Propretés physico-chimiques du Rouge Bezacryl.

<i>Propriétés chimiques</i>	
<i>Nomenclature</i>	<i>N-Benzyl-4- [(1,4-dimethyl-1,5-dihydro-1,2,4-triazol-1-ium-5 yl) diazenyl]-N-methylaniline, bromide</i>
<i>Formule brute</i>	<i>C18 H21 Br N6</i>
<i>Formule développée</i>	
<i>Masse molaire</i>	<i>401,30 g/mol</i>
<i>Propriétés physiques</i>	
<i>Température de fusion</i>	<i>180 °C</i>
<i>Solubilité dans l'eau à 30 °C</i>	<i>80 g/l</i>

5.3 Détermination de l'absorbance maximale λ_{\max} du rouge bezacryl

La Figure 5.2 donne le spectre du Rouge bezacryl dans le visible.

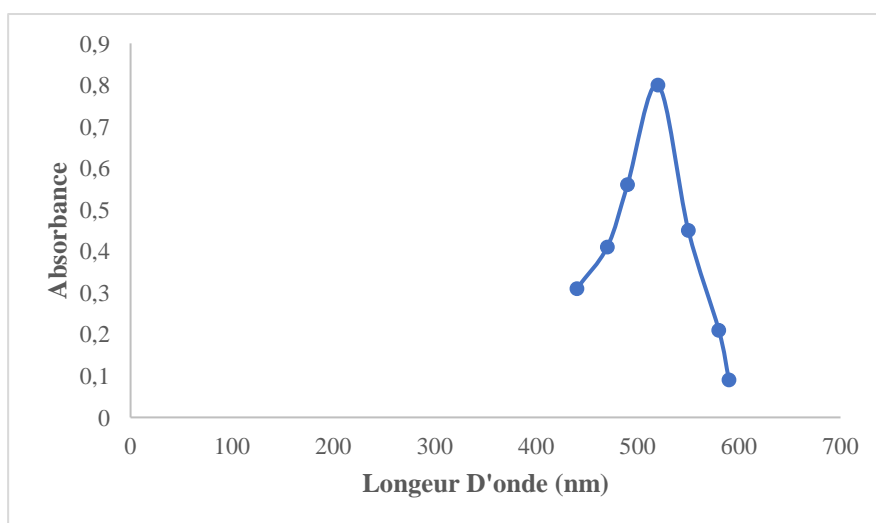


Figure 5.2: spectre d'adsorption du rouge bezacryl

La valeur obtenue est **520 nm**

5.4 Etablissement courbe d'étalonnage du rouge bezacryl :

Le courbe d'étalonnage est représenté par la figure 5.3.

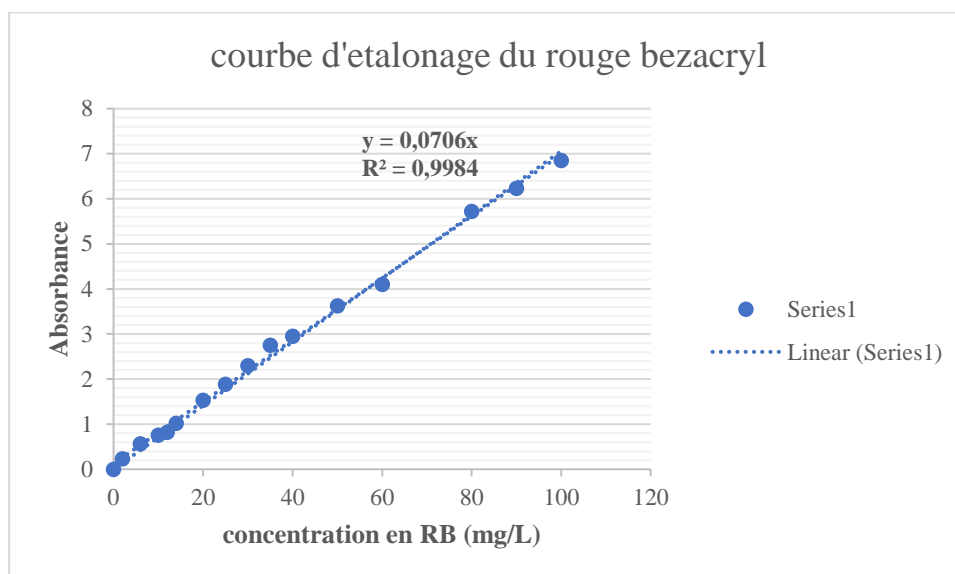


Figure 5.3: Courbe d'étalonnage : Absorbance en fonction de la concentration en RB

5.5 Etude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption

5.5.1 Influence de la masse d'adsorbant :

L'étude de l'effet de la masse de l'adsorbant sur le taux d'élimination des colorants a été réalisé selon les conditions opératoires suivantes

- **Préparation des échantillons :** Les essais d'adsorption des colorants ont été réalisés en mettant en contact 100 mL de solutions de colorant à $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, avec différentes masses de bentonite-
- **Agitation magnétique :** Les essais d'adsorption ont été effectués à température ambiante, sous une agitation constante de $500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, pendant 30 min.
- **Centrifugation :** A l'aide d'une centrifugeuse de type ZENTRIFUGEN Universal 32, le mélange est centrifugé pendant 30min à $2000 \text{ tr}/\text{min}$
- **Analyse par colorimétrie :** la concentration résiduelle du colorant dans la phase liquide a été déterminée par spectromètre UV-visible.

Le taux d'élimination est calculé à partir de la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (5.2)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de soluté : $C_0 = 100$ mg/L.

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg. L^{-1}) déduite de la courbe d'étalonnage.

Les résultats obtenus ont conduit au tracé des courbes représentées par les figures 5.4 et 5.5 pour le BM et le RB respectivement.

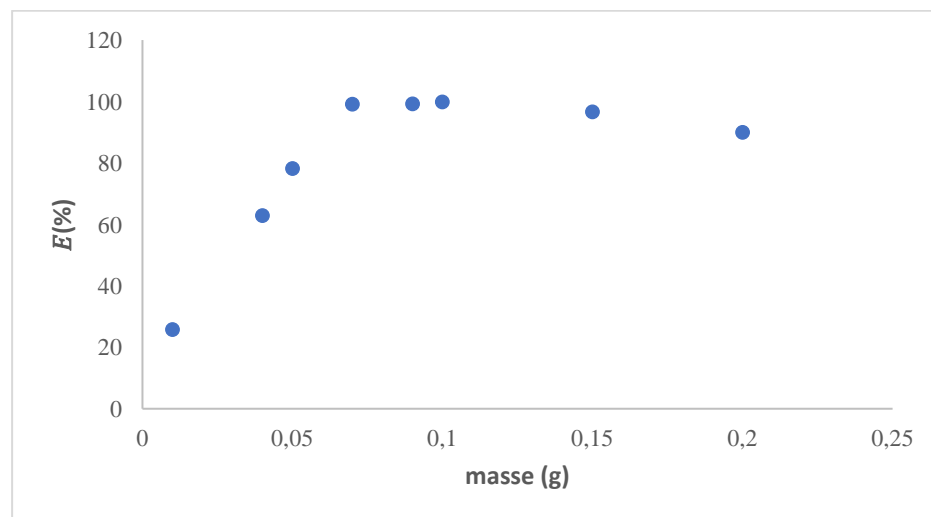


Figure 5.4: Influence de la masse de bentonite naturelle sur le taux d'élimination du Bleu de Méthylène ($C_0 = 100$ mg. L⁻¹ ; $t = 30$ min ; $w = 500$ tr.min⁻¹ ; $V = 0,1$ L).

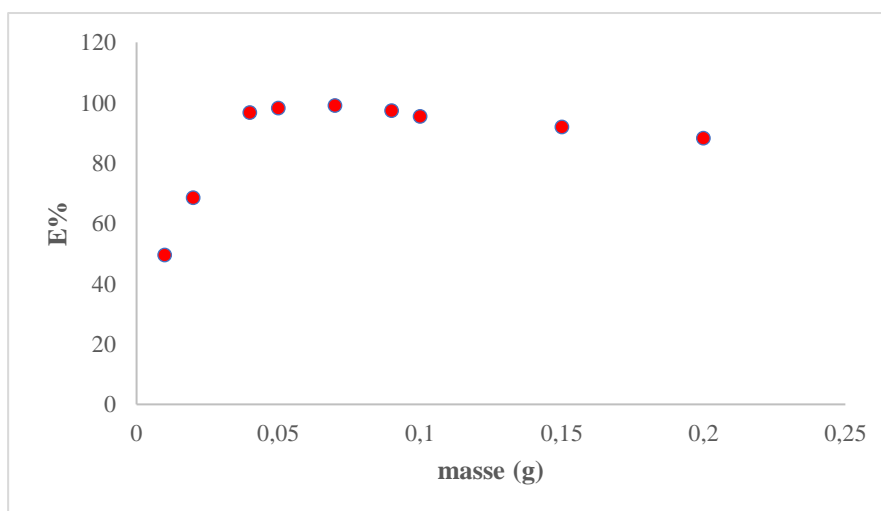


Figure 5.5: Influence de la masse de bentonite naturelle sur le taux d'élimination du rouge bezacryl ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $t= 30 \text{ min}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).

Quel que soit le colorant utilisé, le taux d'élimination augmente à mesure que la masse de bentonite augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale (la masse optimale de la bentonite).

Ce taux supposé rester constant, le 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.

Au-delà de cette masse d'adsorbant optimale, la légère baisse de rétention indiquerait éventuellement une saturation de la masse utilisée (probablement un problème de compétition entre les sites qui retiennent les molécules de colorant)

Pour la suite de nos travaux, nous utiliserons les masses optimales obtenues pour chacun des colorants soit des masses de 0.1g pour le BM et de 0.07 g pour le RB

Tableau 5.3: Masses optimales de bentonite naturelle.

<i>Colorant</i>	<i>BM</i>	<i>RB</i>
<i>La valeur de la masse optimale (en g)</i>	<i>0.1</i>	<i>0.07</i>

5.5.2 Influence du temps de contact :

Un des paramètres importants en adsorption est le temps de contact, nous avons pour cela étudié la variation de la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction du temps de contact adsorbat/adsorbant selon les conditions opératoires suivantes :

- **Préparation des échantillons :** Les essais d'adsorption à différents temps de contact ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment, en utilisant à chaque fois la masse optimale d'adsorbant.
- **Agitation magnétique :** Les essais sont effectués à température ambiante, sous une agitation constante de $500 \text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$, avec des temps de contact, allant de 0 à 80 minutes.
- **Centrifugation :** les solutions sont centrifugées pendant 30min à 2000 tr/min.
- **Analyse par colorimétrie :** la concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectromètre UV-visible.

La relation utilisée pour le calcul de la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant est la suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (5.3)$$

Avec :

Q_t : Quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg/g),

C_0 : Concentration initiale de soluté : $C_0 = 100 \text{ mg/L}$;

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg. L^{-1}) déduite de la courbe d'étalonnage ;

m : Masse optimale de bentonite utilisée (en g).

Les mesures effectuées ont permis de tracer les courbes cinétiques d'adsorption des deux colorants.

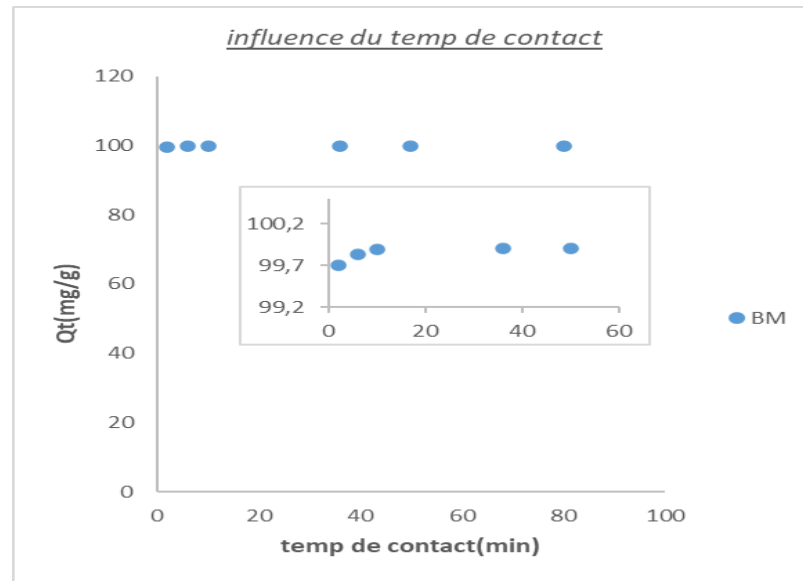


Figure 5.6: Cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0,1 \text{ g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1 \text{ L}$; $t=30\text{min}$).

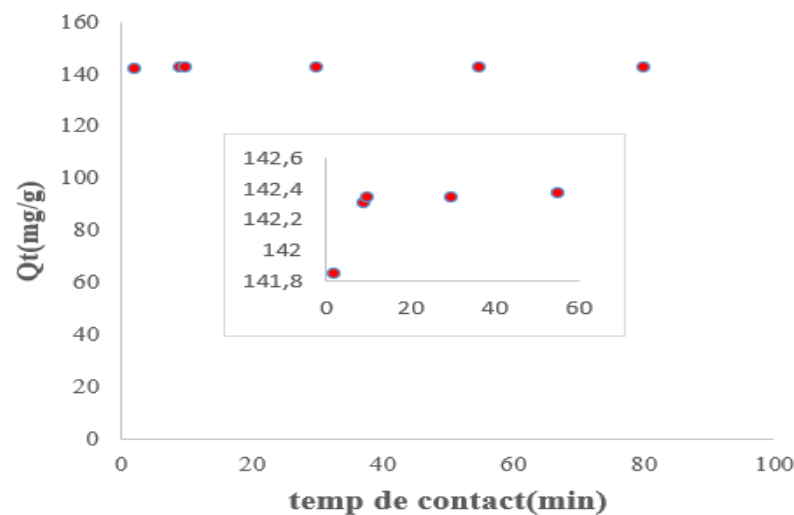


Figure 5.7: Cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur la bentonite ($C_0=100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1 \text{ L}$; $t=30 \text{ min}$).

Nous constatons, d'après les résultats obtenus, que quel que soit le colorant utilisé, la quantité adsorbée augmente avec le temps de contact, l'équilibre est atteint en moins de dix minutes pour les deux colorants. Ce qui indique qu'il y a une bonne affinité des molécules de colorants avec les sites actifs de la bentonite, la vitesse d'adsorption est très rapide au départ vu la disponibilité de sites libres. À l'équilibre, tous les sites sont occupés, il se produit une saturation.

5.5.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes contrôlant la vitesse d'adsorption et de déterminer l'ordre de la cinétique, pour cela nous avons adopté les modèles de cinétique suivants :

- Modèle de Pseudo-premier-ordre,
- Modèle de Pseudo-second-ordre.

L'ensemble des résultats obtenus ont conduit aux graphes représentés par les Figures 5.8 et 5.9 pour le cas du bleu de méthylène et par les Figure 5.10 et 5.11 pour le cas du Rouge Bezacryl.

a) Bleu méthylène :

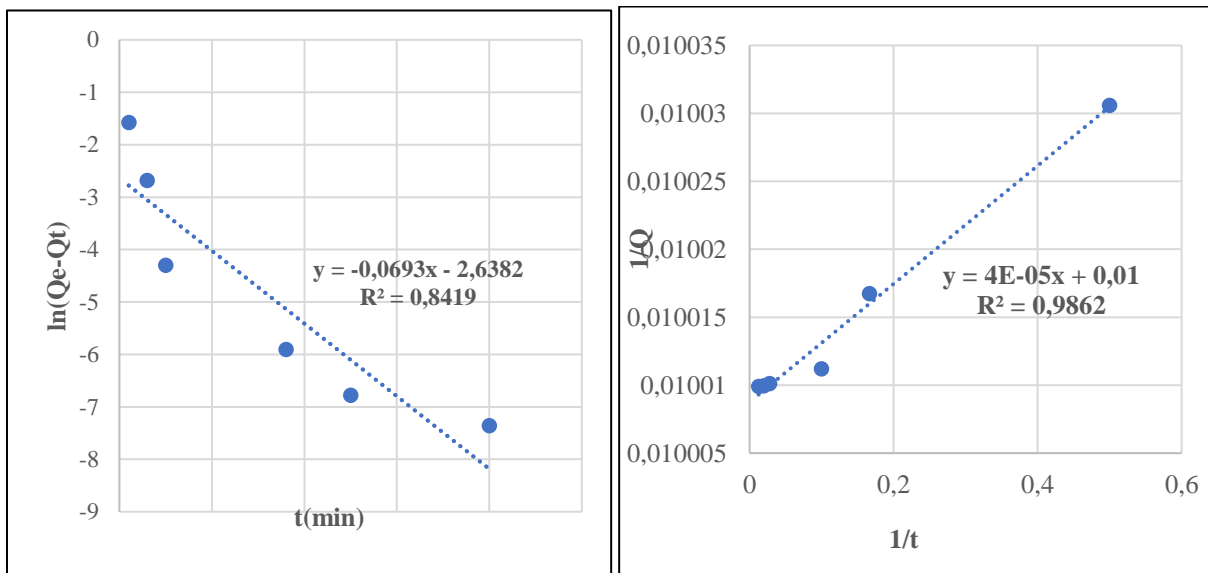


Figure 5.8: Modèle du pseudo-premier ordre.

Figure 5.9: Modèle du pseudo-second ordre.

Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le **Tableau 5.4** suivants :

Tableau 5.4: Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques. (BM)

<i>Pseudo-premier ordre</i>	
k_1 (min^{-1})	1.05
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	99,90164
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	42.982
R^2	0.8419
<i>Pseudo-second ordre</i>	
k_2 (min^{-1})	2.5
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	99,90164
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	100
R^2	0.9862

b) Rouge bezacryl :

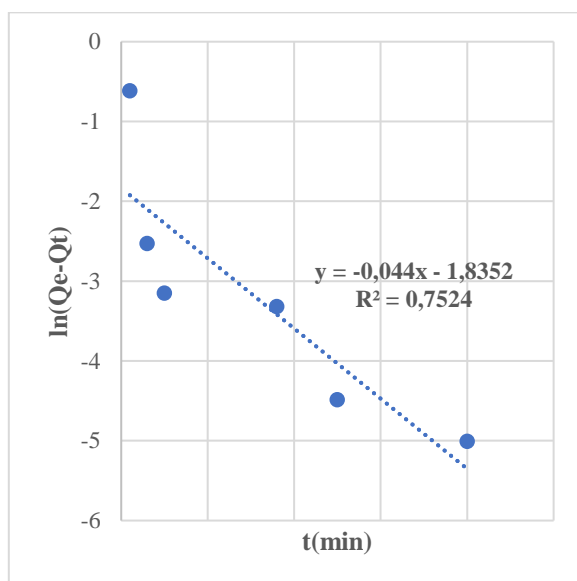


Figure 5.10: Modèle du pseudo-premier ordre.

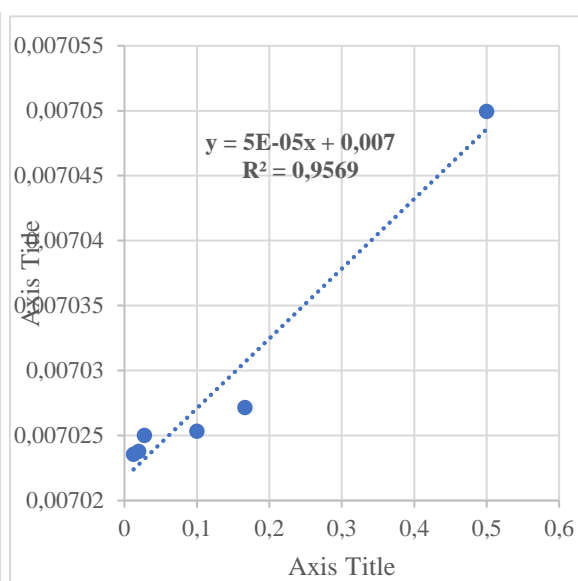


Figure 5.11: Modèle du pseudo-second.

Les paramètres cinétiques découlant des deux modèles sont résumés dans le tableau 5.5

Tableau 5.5: Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques. (Rb)

<i>Pseudo-premier ordre</i>	
k_1 (min^{-1})	0.633
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	142,385
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	11.526
R^2	0.7524
<i>Pseudo-second ordre</i>	
k_2 (min^{-1})	2
$Q_{m,exp}$ (mg/g)	142,385
$Q_{m,cal}$ (mg/g)	142,8571
R^2	0.9569

- Les tableaux 5.4 et 5.5 donnent la constante de pseudo-premier ordre k_1 et le coefficient de régression R^2 des deux colorants utilisés. Les valeurs de R^2 sont relativement faibles. Le calcul de Q_m montre que la quantité de colorant adsorbé est assez faible par rapport à la quantité expérimentale. Ces observations nous amènent à dire que l'adsorption n'obéit pas à l'équation du pseudo-premier ordre.
- Compte tenu des valeurs de ces tableau, la valeur de R^2 du pseudo deuxième ordre est élevée, dépassant de loin la valeur obtenue avec le modèle de pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre Q_m sont de l'ordre de 100 et 143 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le bleu de méthylène et le rouge de bezacryl, respectivement, très proches des ordres de grandeur trouvés expérimentalement. Ces deux derniers résultats nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre.

5.5.4 Modélisation de la diffusion

5.5.4.1 Processus de diffusion intra-particulaire

Conformément aux travaux de SRIVASTAVA *et al.* (2006), l'expression cinétique de diffusion intra particulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (5.4)$$

Avec :

K_i : Coefficient de transfert de matière intra-particule (m^2/s).

C : constante

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur les figures 5.12 et 5.13 respectivement pour le bleu de méthylène et le rouge bezacryl.

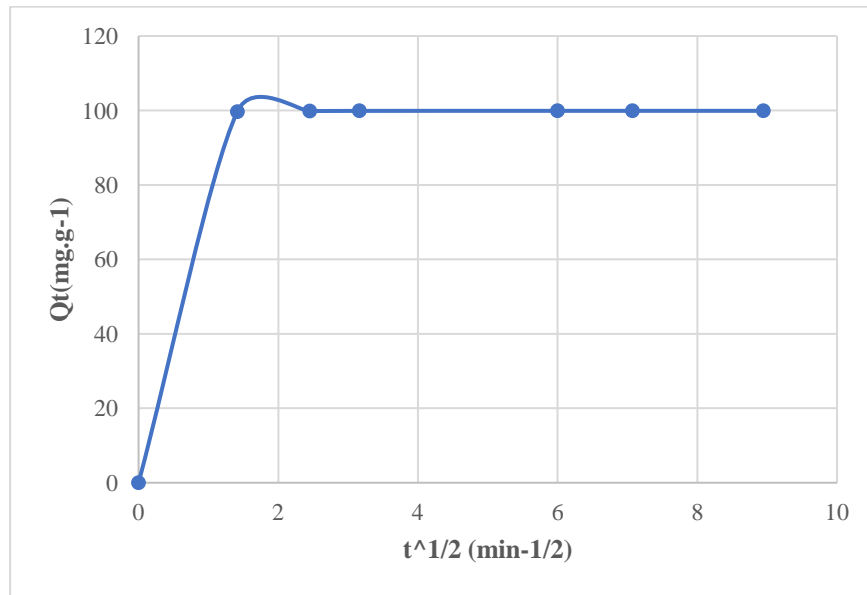


Figure 5.12: Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène sur la bentonite ($C_0 = 100$ mg/L).

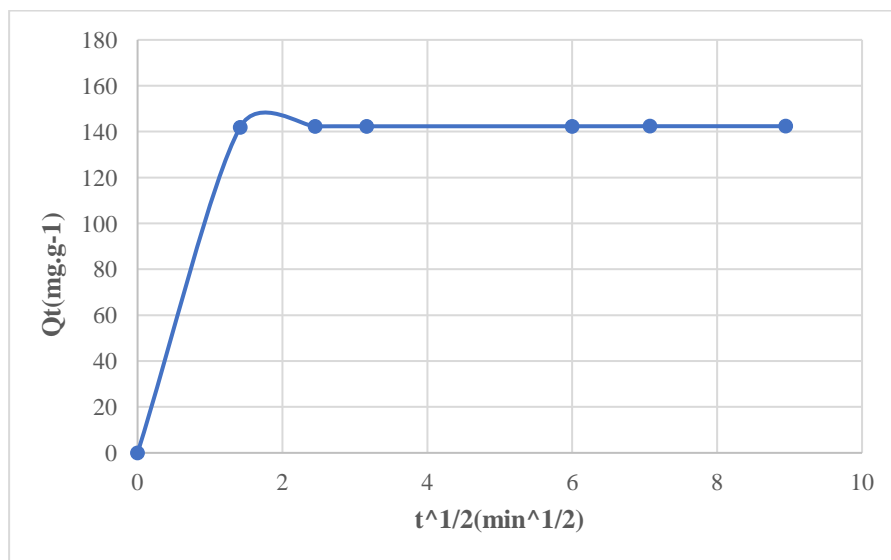


Figure 5.13: Application du modèle de diffusion interne à la cinétique d'adsorption du Rouge Bezacryl sur la bentonite ($C_0 = 100$ mg/L).

Nous remarquons que les courbes représentées par les figures 5.12 et 5.13 présentent deux segments de droites. Le premier segment, passe par l'origine, et traduit la diffusion intraparticulaire des polluants à l'intérieur, c'est la diffusion interne. Le second, quant à lui, interprète l'étape d'équilibre après recouvrement total de la surface externe et interne.

Les pentes des segments de droite représentés sur les figures 5.12 et 5.13 permettent de déterminer les constantes de vitesse k_{di} qui sont rassemblées dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6: Valeurs des coefficients de transfert de matière interne.

<i>Bleu de Méthylène</i>	
K_i	42,513
R^2	0,8237
<i>Rouge Bezacryl</i>	
K_i	60.589
R^2	0,8249

5.5.5 Influence du pH :

Dans cette étude, nous avons étudié la variation de la quantité de soluté adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction du pH.

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié avec des solutions de BM et de RB à 100 mg. L⁻¹ des valeurs de pH allant de 2 à 12 (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 et 12). Des volumes de 100 mL de solution de colorant sont mélangés une certaine masse de bentonite masses optimales déterminées expérimentalement pour chaque colorant. Les mélanges ainsi obtenus sont soumis à une agitation magnétique pendant 30mn à une vitesse de 500 tr/min puis centrifugés pendant 30 mn également à une vitesse de 2000 tr/min.

La concentration résiduelle du colorant a été déterminée pour chacune des solutions par spectromètre UV-visible.

Les résultats obtenus ont permis de tracer les graphes présentés par les figures 5.14 et 5.15, traduisant l'influence du pH sur l'adsorption des colorants.

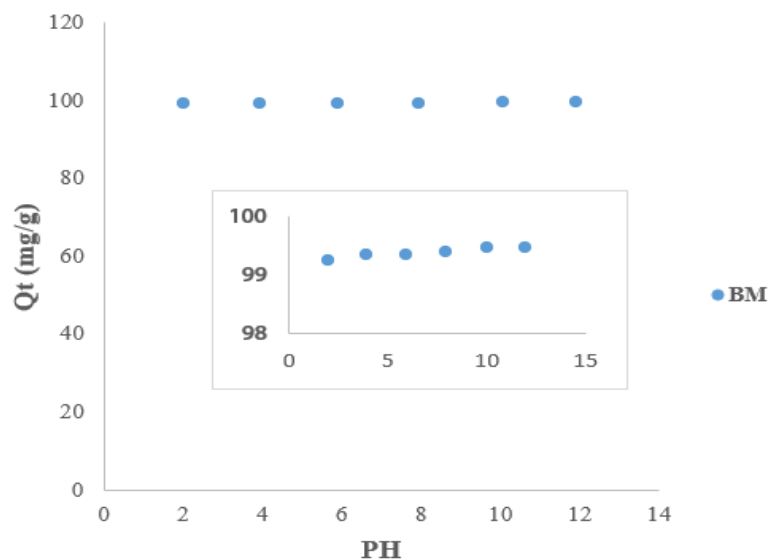


Figure 5.14: Effet du pH sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle
($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $t = 30 \text{ min}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $w = 500 \text{ tr. min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$).

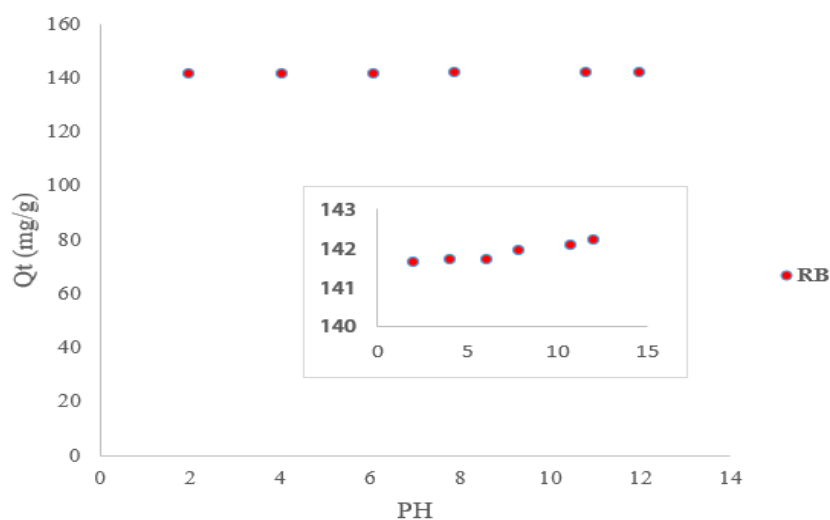


Figure 5.15: Effet du pH sur l'adsorption de Rouge Bezacryl par la bentonite naturelle
($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m = 0,07 \text{ g}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr. min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$).

Au vu des résultats obtenus, nous constatons que aussi bien pour le BM que pour le RB, la variation de la quantité de colorant adsorbée reste relativement faible, quel que soit du pH. L'élimination du colorant est donc peu influencée par la variation du pH.

5.5.6 Influence de la concentration initiale du soluté

Les essais d'adsorption en fonction de la concentration initiale ont été réalisés selon le même protocole expérimental que pour les essais d'adsorption précédents en fonction des autres paramètres (température ambiante, mêmes conditions d'agitation et de centrifugation).

Des concentrations initiales en colorants allant de 50 à 300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été utilisées,

Les analyses des solutions par colorimétrie, ont conduit au tracé de graphes représentés par les figures 5.16 et 5.17, traduisant l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants

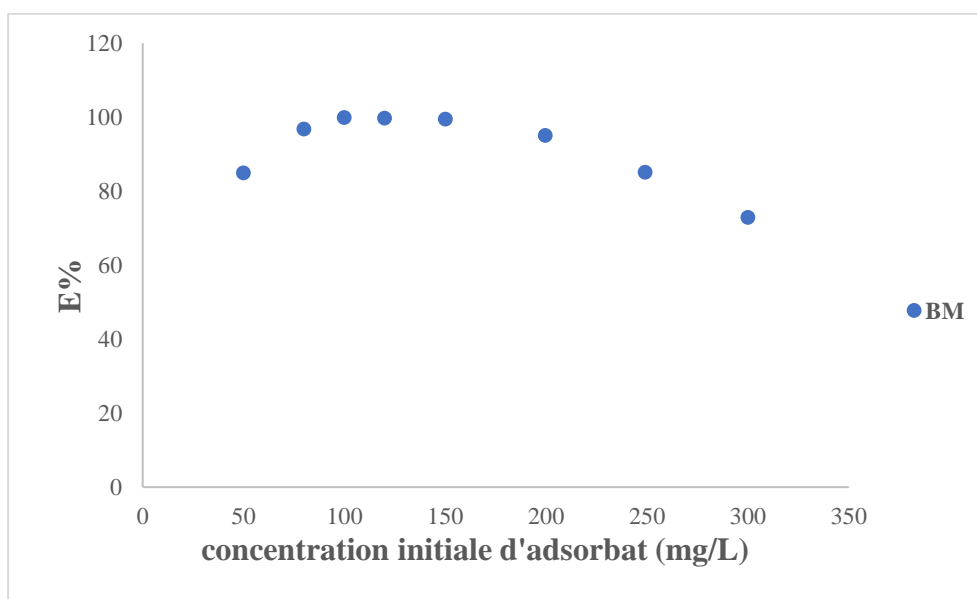


Figure 5.16: Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Bleu de Méthylène ($m=0,1\text{g}$; $t=30\text{min}$; $w=500\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).

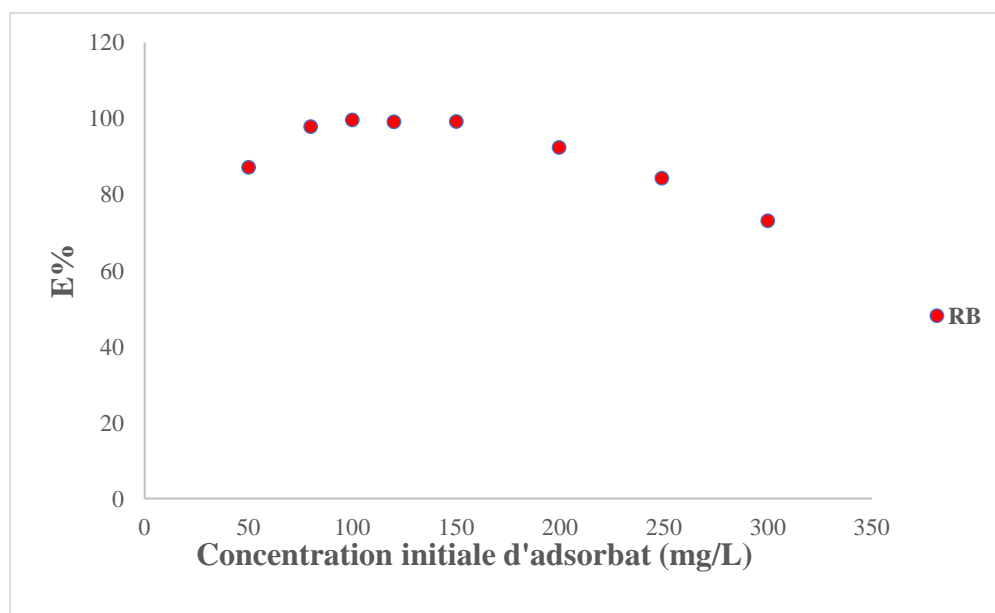


Figure 5.17: Efficacité d'élimination en fonction de la concentration initiale de la solution de Rouge Bezacryl ($m=0,07g$; $t= 30 \text{ min}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$).

Quel que soit le colorant utilisé, le taux d'élimination augmente au fur et à mesure que la concentration initiale du soluté augmente jusqu'à une valeur maximale (la concentration d'équilibre de la bentonite pour les deux colorants), après une diminution du taux d'élimination malgré l'augmentation de la concentration initial du soluté c.-à-d. il y a une saturation sur les sites actifs d'adsorbant.

5.5.7 Modélisation des isothermes d'adsorption :

La modélisation des isothermes d'adsorption a été faite en utilisant les modèles d'équilibre de Langmuir et de Freundlich et de Redlich-Peterson

a) Bleu méthylène

Les courbes des figures 5.18, 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 et 5.23 et celles des figures 5.24 à 5.26 traduisent les tracés des modèles d'adsorption considérés pour le bleu de méthylène et le rouge bezacryl respectivement.

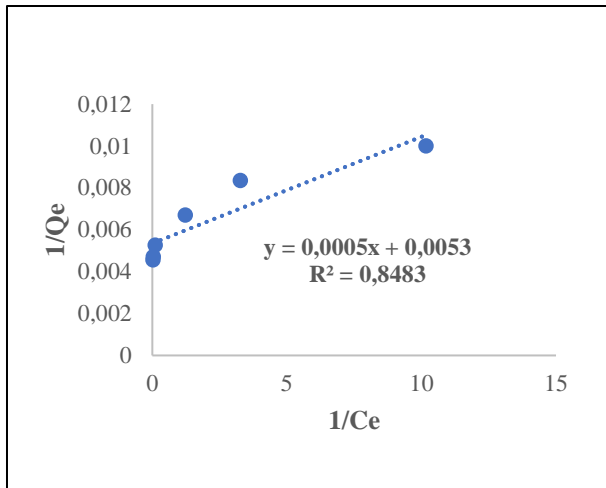


Figure 5.18: Modèle de Langmuir

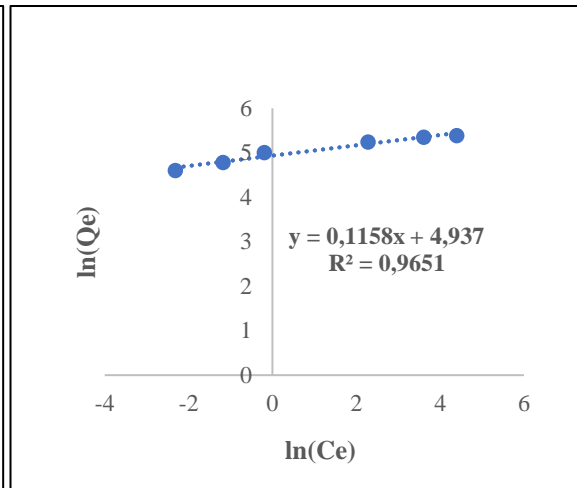


Figure 5.19: Modèle de Freundlich

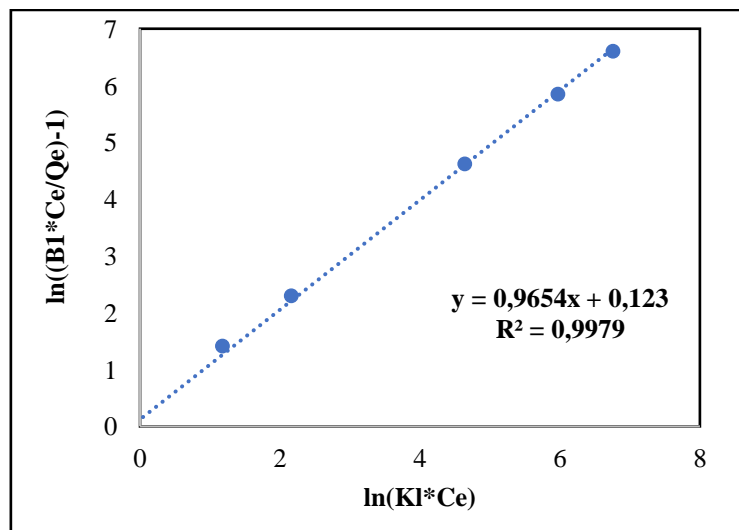


Figure 5.20: Modèle Redlich-Peterson

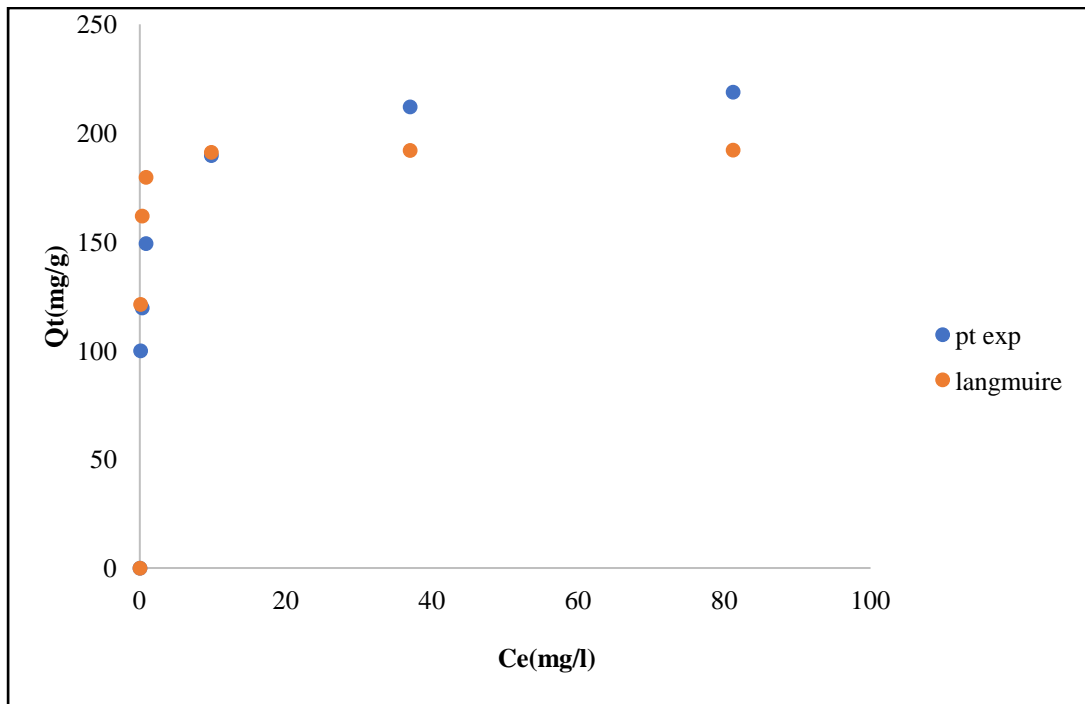


Figure 5.21: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$) : application du modèle de Langmuir

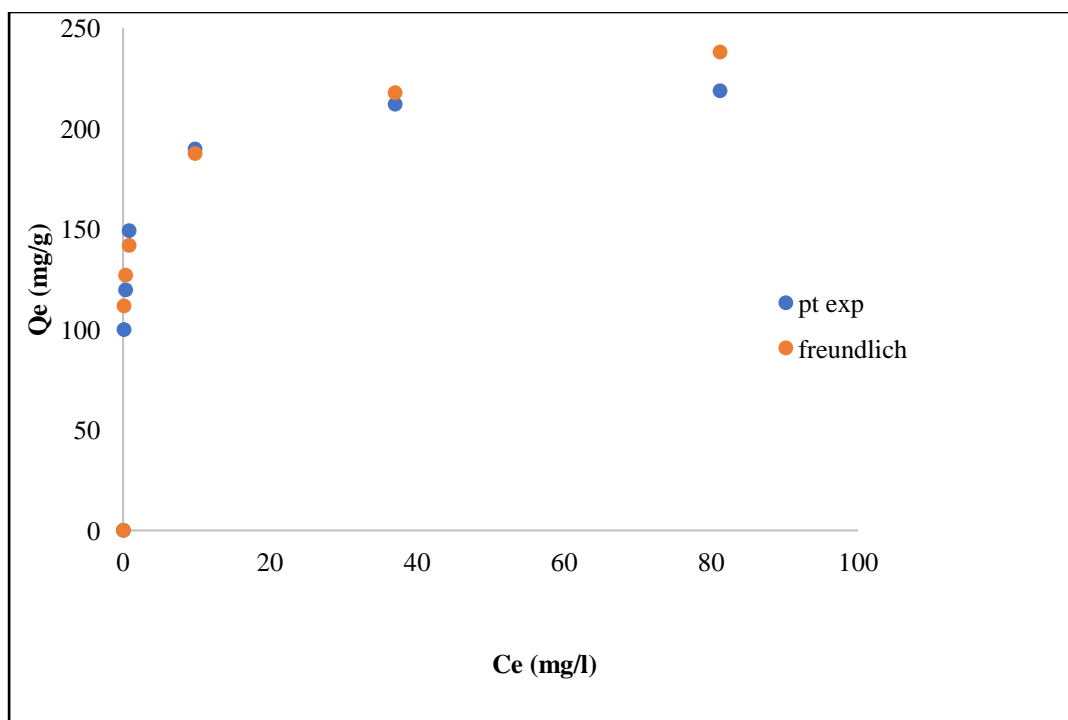


Figure 5.22: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$) : application du modèle de Freundlich

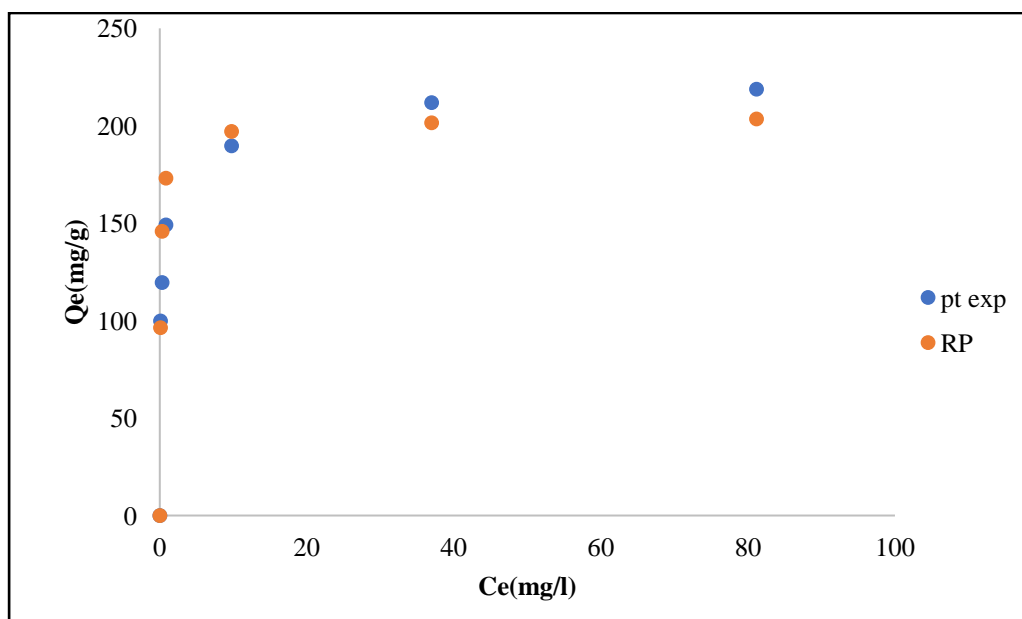


Figure 5.23: Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,1\text{g}$; $w= 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V= 0,1 \text{ L}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.

Les paramètres cinétiques découlant les trois modèles sont résumés dans le **Tableau 5.7**

Tableau 5.7: Paramètres cinétiques les trois modèles théoriques (bleu de méthylène).

<i>Modèle de Langmuir</i>	
K_L	10,6
$Q_m \text{ (mg/g)}$	188,6792
R^2	0,8483
<i>Modèle de Freundlich</i>	
K_f	145,0821
$1/n$	0,1126
R^2	0,9651
<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>	
B_1	2000
B_2	10,30391
n_f	0,988
R^2	0,999

b) Rouge bezacryl :

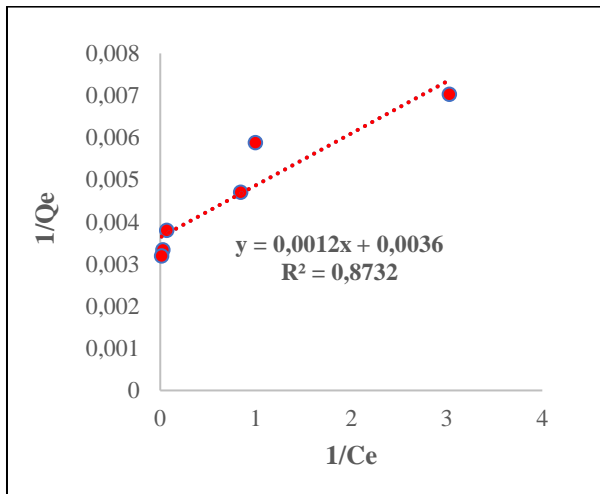


Figure 5.24: Modèle de Langmuir

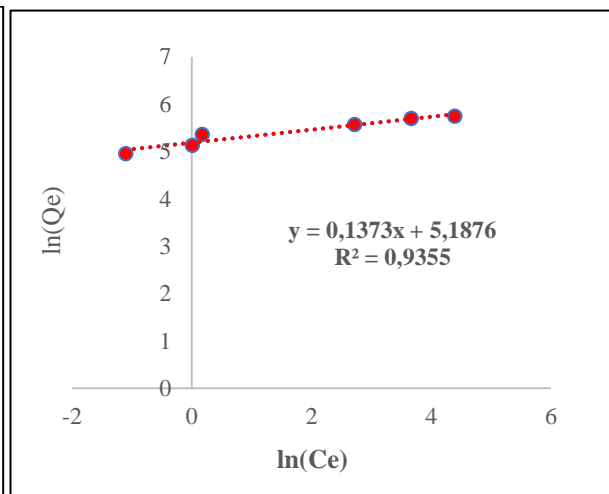


Figure 5.25: Modèle de Freundlich

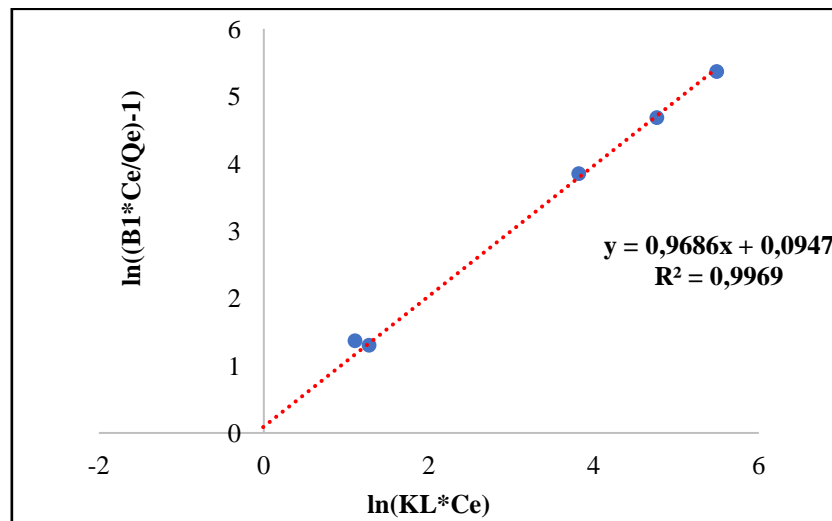


Figure 5.26: Modèle Redlich-Peterson

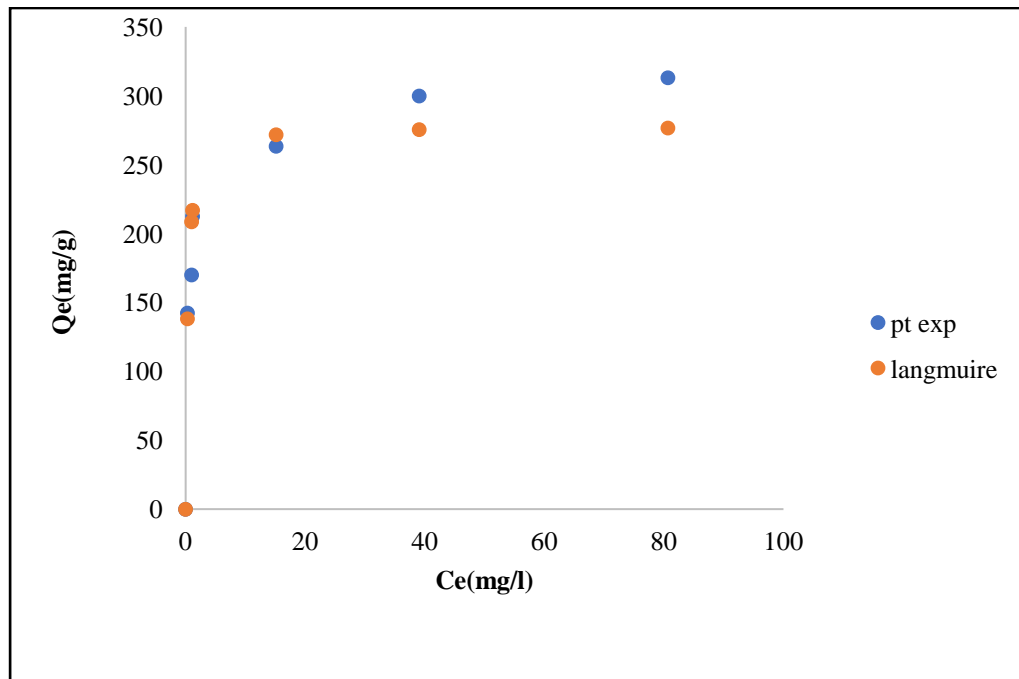


Figure 5.27: Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500\text{ tr.min-1}$; $V=0,1\text{ L}$) : application du modèle de Langmuir.

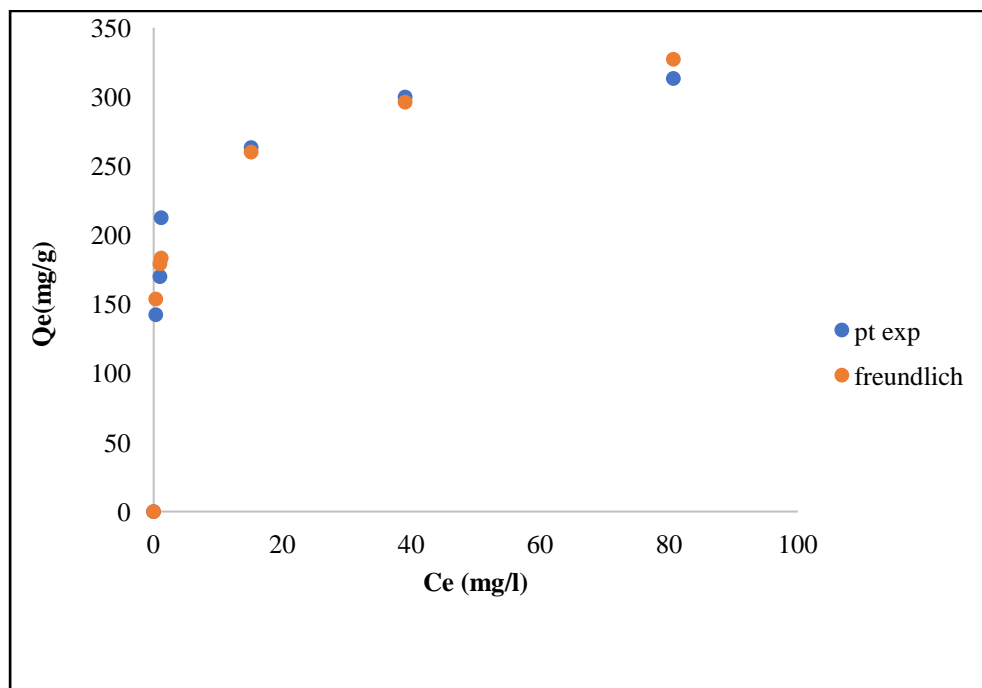


Figure 5.28: Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500\text{ tr.min-1}$; $V=0,1\text{ L}$) : application du modèle de Freundlich.

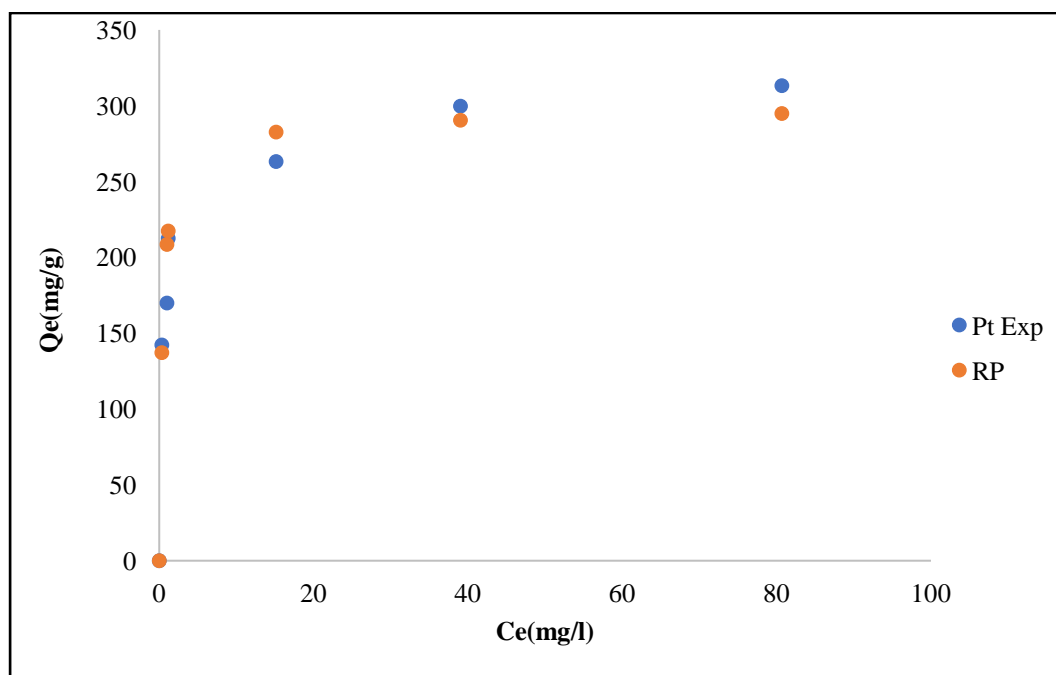


Figure 5.29: Isotherme d'adsorption de Rouge Bezacryl sur la bentonite naturelle ($t=30\text{min}$; $m=0,07\text{g}$; $w=500\text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{ L}$) : application du modèle de Redlich-Peterson.

Les paramètres cinétiques découlant les trois modèles sont résumés dans le **Tableau 5.8** :

Tableau 5.8: Paramètres cinétiques les trois modèles théoriques (Rouge Bezacryl).

<i>Modèle de Langmuir</i>	
K_L	3
Q_m (mg/g)	277,7778
R^2	0,8732
<i>Modèle de Freundlich</i>	
K_f	179,0383
$1/n$	0,1373
R^2	0,9355
<i>Modèle de Redlich-Peterson</i>	
B_1	833,33
B_2	2,987174
n_f	0,9961
R^2	0,9987

Les tableaux 5.7 et 5.8 montre que, quel que soit le colorant utilisé, le coefficient de corrélation R^2 reste plus élevé pour le modèle de Redlich-Peterson.

Bien que le coefficient de corrélation R^2 soit le meilleur pour le modèle de Redlich-Peterson, il montre quelques écarts dans sa courbe expérimentale. Par contre, la courbe qui représente le modèle de Freundlich est la plus proche des points expérimentaux, et à partir de là, nous pouvons dire que le modèle de Freundlich est celle qui représente le mieux isothermes d'adsorption des colorants étudiés.

L'isotherme de Langmuir n'est pas appropriée pour décrire nos données expérimentales. Car, il traduit une fixation en monocouche de l'adsorbat sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées, ces hypothèses ne sont pas toujours vraies.

5.5.8 Influence de la température :

Dans de nombreux cas, la température peut avoir un effet important sur les phénomènes d'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions dans la solution, mais permet également aux molécules de l'adsorbat de pénétrer au maximum dans les pores internes des particules d'adsorbant. Cette augmentation aura donc un impact sur la capacité d'adsorption.

L'effet de la température a été étudié avec trois valeurs de la température. Les essais ont été réalisés sur un mélange de 100 mL d'une solution de colorant à 100 mg·L⁻¹ et des masses optimales de la bentonite dans des béchers de 250 mL.

Ces mélanges ont été maintenus sous agitation constante à 500 tr•min⁻¹ pendant 30 min. Les concentrations de colorant résiduel ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible aux longueurs d'onde appropriées.

L'effet de la température sur l'adsorption des colorants est illustré sur les figures 5.30 et 5.31 respectivement pour le bleu de méthylène et le rouge de bezacryl.

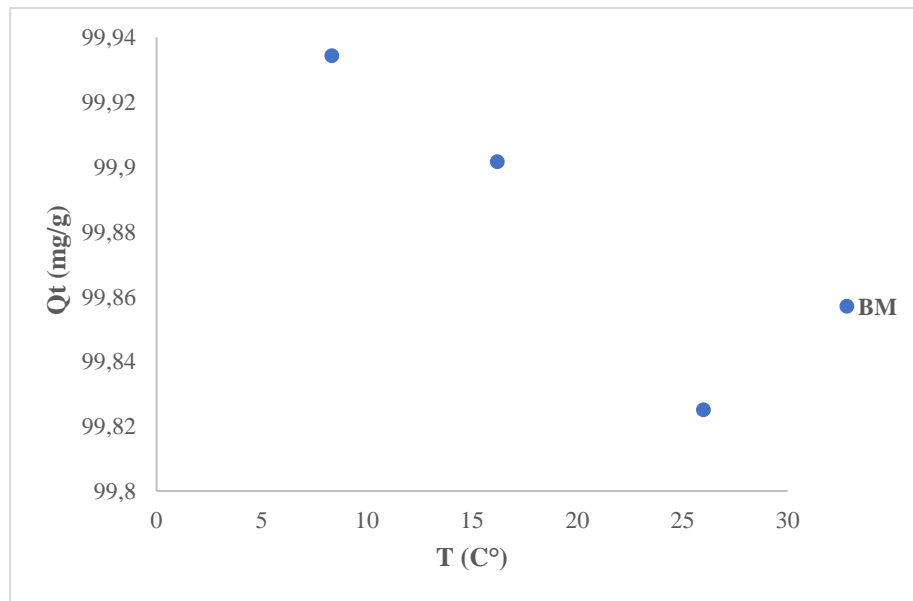


Figure 5.30: Effet de la température sur l'adsorption de Bleu de Méthylène par la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).

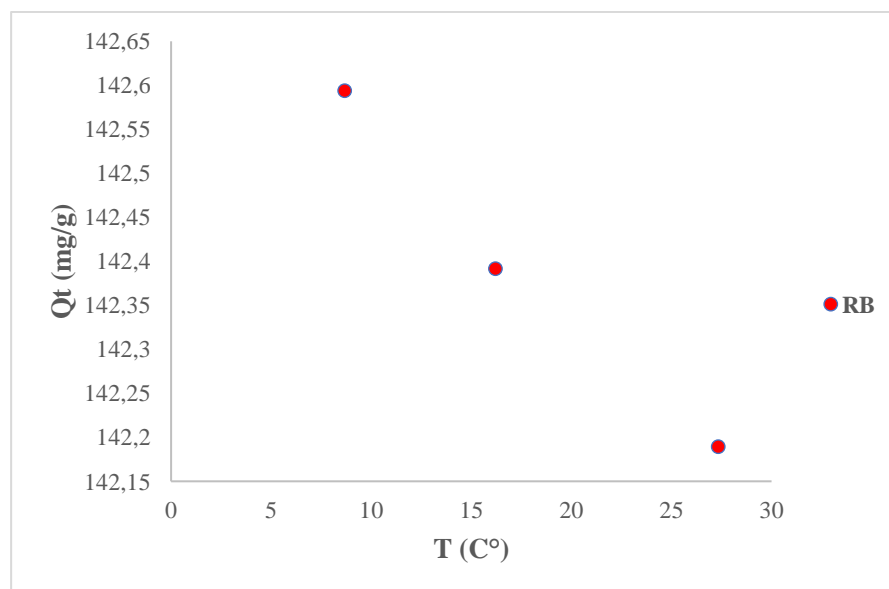


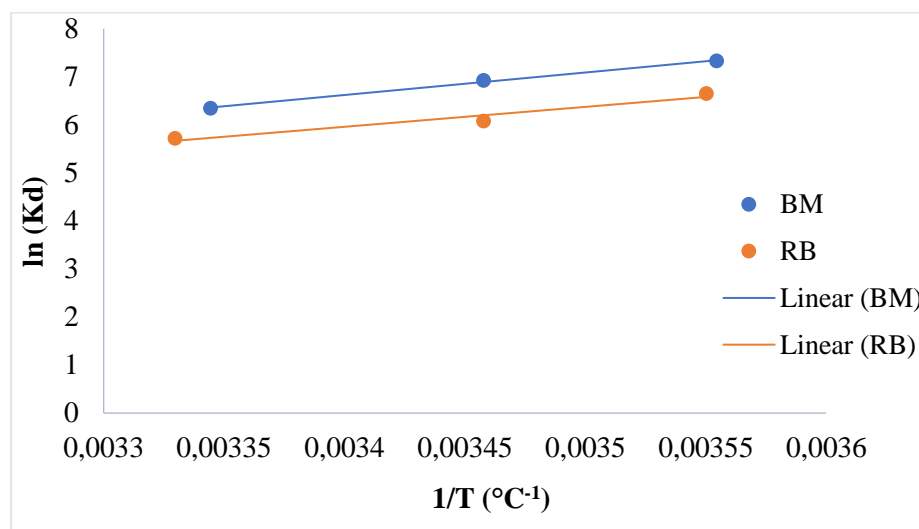
Figure 5.31: Effet de la température sur l'adsorption de Rouge bezacryl par la bentonite naturelle ($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m=0,1\text{g}$; $w=500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V=0,1\text{L}$).

Les résultats expérimentaux qui décrivent l'influence de la variation de la température sur le phénomène d'adsorption sont regroupés dans le **Tableau 5.9** suivant :

Tableau 5.9: Influence de la température sur la quantité adsorbée et sur l'efficacité de l'adsorption.

<i>Bleu de Méthylène</i>			
<i>T</i> (°C)	<i>8.33</i>	<i>16.2</i>	<i>26</i>
<i>Q_t</i> (mg. g ⁻¹)	<i>99,93443</i>	<i>99,90164</i>	<i>99,82514</i>
<i>E</i> (%)	<i>99,93443</i>	<i>99,90164</i>	<i>99,82514</i>
<i>Rouge bezacryl</i>			
<i>T</i> (°C)	<i>8.67</i>	<i>16.2</i>	<i>27.33</i>
<i>Q_t</i> (mg. g ⁻¹)	<i>142,5941</i>	<i>142,3917</i>	<i>142,1894</i>
<i>E</i> (%)	<i>99,81586</i>	<i>99,67422</i>	<i>99,53258</i>

La figure 5.32 illustre la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T)$ pour les deux colorants.

**Figure 5.32:** Effet de la température sur l'adsorption des deux colorants par la bentonite naturelle

($C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 30 \text{ min}$; $w = 500 \text{ tr.min}^{-1}$; $V = 0,1 \text{ L}$).

Les figures 5.30 et 5.31 traduisent l'influence de la température sur le taux de rétention du colorant sur l'adsorbant. À partir de deux figures, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température du réacteur. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise le déroulement. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie

libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (BOUBERKA *et al.* 2005) :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (5.5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_d \quad (5.6)$$

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\circ}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (5.7)$$

Où :

K_d : constante de distribution ;

R : constante des gaz parfaits [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$];

T : température absolue [K].

Le tableau **5.10** donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard.

Tableau 5.10: Propriétés thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur bentonite.

<i>Bleu de Méthylène</i>			
ΔS° (<i>J.mol⁻¹</i>)	-77,401		
ΔH° (<i>J.mol⁻¹</i>)	-38,949		
<i>T(K)</i>	281.33	289.2	299
ΔG° (<i>J.mol⁻¹</i>)	-17155,2	-16658,5	-15789,7
<i>Rouge bezacryl</i>			
ΔS° (<i>J.mol⁻¹</i>)	-67,6492		
ΔH° (<i>J.mol⁻¹</i>)	-34,4616		
<i>T(K)</i>	281.67	289.2	300.33
ΔG° (<i>J.mol⁻¹</i>)	-15588,9	-14629,6	-14287,2

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, indiquent que le processus est spontané, exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant augmente par rapport à celui dans la solution. Le rapprochement des molécules de la phase solide, à travers les canaux des fibres, crée donc une distribution plus organisée.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude était d'appliquer l'argile naturelle dans l'adsorption de certains colorants cationiques qui peuvent être présents dans les eaux teinturières.

Dans la partie théorique nous avons donné un aperçu sur la bentonite naturelle, sa structure et son pouvoir adsorbant, de même que nous avons présenté différents types de colorants et leurs caractéristiques.

Dans la partie expérimentale, avons d'abord évalué les caractéristiques physico-chimiques de cette argile naturelle. Les résultats obtenus montrent que :

- Le caractère basique est dominant parce que son pH d'équilibre est supérieur à 7 cela est dû à forte teneur en sels alcalins et alcalino-terreux ;
- Une surface spécifique obtenue est plus élevée et ça n'a pas de sens.
- Une porosité importante a permis la diffusion interne de grandes quantités de molécules d'adsorbant vers l'adsorbant (vers les sites actifs).

L'adsorption du bleu méthylène et rouge bezacryl sur la bentonite naturelle a été ensuite entreprise en réalisant des essais en vue d'établir les lois d'équilibre par le tracé des isothermes et des cinétiques d'adsorption. Les résultats de ces essais ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les cinétiques d'adsorption sont rapides ;
- Le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit au mieux les cinétiques d'adsorption des deux colorants ;
- L'isotherme d'adsorption du BM et du RB est bien décrite par le modèle de Freundlich.
- L'étude thermodynamique indique que l'adsorption est exothermique eu égard aux valeurs négatives de l'enthalpie d'adsorption ;
- La présence d'une physisorption ($\Delta H_0 < 40 \text{ kJ/mole}$) ;
- Le taux d'élimination des colorants est peu influencé par la variation du pH.
- Le taux d'élimination du BM plus important que celui du RB donc on peut dire que le BM est mieux que RB.

Cette étude nous a permis d'estimer le pouvoir adsorbant d'une bentonite naturelle, très disponible en Algérie et à bon marché et qui ne nécessite aucun prétraitement. Nous avons

déterminé les capacités d'adsorption de deux colorants très utilisés dans le domaine de l'industrie textile , le bleu de méthylène et le rouge bezacryl, des résultats satisfaisants ont été obtenus mais ce travail reste à compléter , notamment par des essais de régénération de l'adsorbant car le but n'est pas de déplacer la pollution mais de l'éliminer.

Références bibliographiques

- [1] R. Christie, Color Chemistry, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015. 372p.
- [2] M.Capon, C. Valette, V. Courilleau. Chimie des couleurs et des odeurs. s.l. : Cultures et Techniques, Nants, 1999. 50p.
- [3] O. Boughzala, H. Ben Mansour, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati, Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». Journal of Water Science,2011. 238p.
- [4] S. Reguardati et W. Barthe. Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico-chimiques : France, Museum National d'Histoire Naturelle ,2012.13p.
- [5] D.Gaujous, La pollution des milieux aquatiques. Aide-mémoire, édition Lavoisier Paris,1995. 224p.
- [6] M.Hank, M. Djaoui, L'effet de la lumière solaire pour la dégradation photo-catalytique des colorants en solution aqueuse, mémoire de master : Chimie des matériaux : Jijel, Université de Jijel :2019.
- [7] J. Oliver, K. Hyunook, Decolorization of waste water. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 1999, pp. 449-505.
- [8] M. Lacheheb, R. Sadoudi, Etude d'adsorption de violet de gentiane sur la sciure de bois, 115p, mémoire de master : Génie du procédé : Bouira, Université A. M. Oulhadj :2018.
- [9] J. Donzé, Colorants textiles. [éd.] ADSOL (Association pour la détermination de la solidité des teintures et impressions sur textiles. Edition : Techniques de l'Ingénieur, ref K 350 V1, 2014.
- [10] G. Simont, Guide des techniques de l'ennoblissement textile : SPIET, Paris ,434p,1982.
- [11] M.Flandrin-Bletty, Technologie et Chimie des Textiles : Eyrolles, Paris, 263 p, 1976.
- [12] P. Bolotin, S. Baranovsky, M. Evstigneev, Spectrophotometric investigation of the hétéro-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution, Spectrochimica Acta Part A, June, 2006, Vol ,64, n° 3, Pages 693-697.
- [13] K. Lekbir, A. Bekraoui, Etude de dépollution des eaux useés par des adsorbants organométalliques (TMA-Ni), mémoire de master : Chimie de l'environnement : Adrar, Université d'Adrar :2017
- [14] K. Hunger, W. Harbest, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Frankfurt: Dr. Klaus Hunger,685p ,2003, ISBN 3-527-30576-9

- [15] K. Belazezia, Adsorption du bleu de méthylène sur différents matériaux activés, en milieu aqueux, mémoire de master : Chimie des matériaux : Oum El-Bouaghi, Université Larbi Ben M'Hidi :2018.
- [16] G. Gérard, Abecedaire de chimie organique [en ligne], [consulté le 15 mars 2022]. Disponible sur < <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQUE.htm> >
- [17] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de doctorat : chimie : Maroc, Université Abdelmalek Essaâdi : 2016.
- [18] L. Rahmi, L. Khelil, 2-Hydroxy Arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques, mémoire de master : Chimie pharmaceutique : Tizi-Ouzou, Université Mouloud Mammeri : 2017.
- [19] Z. Slimani, A. Nouar, Etude d'adsorption de quelque colorants cationiques, mémoire de master : Chimie de l'environnement : Adrar, Université Ahmed Deraia : 2020.
- [20] X. wang, Sinoever International Co, [en ligne], [consulté le 20 mars 2022]. Disponible sur < <https://www.dyestuffscn.com/> >.
- [21] T. Wallace, Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, thèse de master : Génie des sciences de l'environnement : Virginie, Institut Polytechnique, 2001.
- [22] Y. Mir, La fixation simultanée d'un mélange de deux colorants réactifs et dispersés sur un tissu de coton/polyester par rayonnement infrarouge et air chaud, mémoire de master : Génie Chimique : Canada, Université de Sherbrooke : 2002.
- [23] L. Menachem, M. Eli, Manuel de chimie des fibres, deuxième édition, révisée et augmentée. Presse CRC. 1998. p. 53.
- [24] S. Maulin, On Site Application of Pseudomonas Aeruginosa ETL-1942 and Bacillus Cereus ETL-1949 in Decolorization and Degradation of Remazol Black-B, [en ligne], 2014, vol.2, n°3, india, [consulté le 18 mai 2022],
Disponible sur <<http://pubs.sciepub.com/ijebb/2/3/7/index.html>>.
- [25] I. Bouterfas, Identification et Caractérisation des déchets ménagers solides de la ville de Tlemcen, mémoire de master : Tlemcen, Université Abou Bakr Belkaid, 2016-2017.
- [26] M. Ali, Préservation de l'eau et de l'énergie dans le secteur textile, Centre National des Technologies de Production plus Propre, Secteur de l'industrie textile, Egypte, Fiche technique N°8.

- [27] A. Khaled, F. Damane, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption, mémoire de master : Adrar, Université d' Adrar , 2019/2020.
- [28] J. Greene, G. Baughman., Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Avril ,1996, vol.28, n°4, p 23-30.
- [29] A. Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry: Hutzinger, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [30] K. Specht, T. Platzek, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects: Deut. Lebensm.Rundsch, 1995, p352-359.
- [31] É. Guivarch , A. Oturan, Méthodes de dépollution : Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques comment les détruire, France, actualité chimique, août-septembre ,2004, n° 277-278S.
- [32] S. Hammami, A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes : Application to the depollution of industrial effluents, thèse de doctorat : Géomatériaux : Tunis-Paris, Université Tunis El Manar- Université Paris-Est ,2008.
- [33] S. Lin, Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon, 1993, vol.57, n°4, p387-391.
- [34] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira , R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Canada ,2011, vol.24, n°3, 31p.
- [35] P. Bacchin, filtration membranaire, [en ligne], [consulté le 29 mars 2022]. Disponible sur <<http://patricebacchin.fr> >.
- [36] R. Ould si said, A. Ben Saad, Modélisation de l'élimination du colorant « Jaune terazil » par le procédé physico-chimique coagulation-floculation, mémoire de master : Agronomie : Tizi-Ouzou, Université de Tizi-Ouzou, 2017
- [37] G.M. Walker, L. R. Weatherlay, removal from textil indus effluent: pilot plant studies. Chem. Eng. J. 2001, vol.84(2), pp.125-131.
- [38] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, Canada ,2009, vol.22, n°4, p. 535-564.
- [39] H. Rhodes, Systèmes de traitement des eaux usées anaérobies, [en ligne], [consulté le 29 avril 2022]. Disponible sur <<https://pcawater.com/fr> >.
- [40] D. Ballay, J. F. Blais, Revue des sciences de l'eau : Journal of Water Science : Le traitement des eaux usées, Canada, 1998, vol.11, Issue Spécial, p. 77-86.

- [41] S. Bouzid, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, thèse de doctorat : Génie Chimique : Oran, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf : 2015.
- [42] O. Bouras, Propriétés adsorption d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, thèse de doctorat : Chimie et Microbiologie de l'Eau : Limoges, Faculté des Sciences et Techniques Ecole Doctorale Sciences Technologie et Santé : 2003.
- [43] F. Hernot, L'argiles : son utilisation a l'officine, thèse de doctorat : Pharmacie : Quimper, Université d'Angers : 1989.
- [44] H. Oleiwi, Treatment and Reuse of Produced Water from Al-Ahdab Iraqi Oilfields Thesis. these de doctorat: Chemical Engineering: Iraq, University of Baghdad: 2014.
- [45] H. Beghou, K. Hamaizia. Adsorption de cuivre en milieu aqueux par Kaolin DD, mémoire de master : Chimie : Oum-El-Bouaghi, Université Larbi ben m'hidi : 2020
- [46] N. Choufa, Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, mémoire de magister : Chimie analytique et physique : Souk-Ahars, Université Mohammed Chérif Messaadia :2013.
- [47] H. Zaidi, Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols : Application à une smectite bionique Na-Ca, thèse de doctorat : Sciences du Sol et de l'Environnement : Mostaganem, Université Abdel Hamid Ibn Badis : 2019.
- [48] K. Kifuani, Adsorption des composés organiques aromatiques sur charbon actif à base des déchets agroindustriels, thèse de doctorat : Chimie : RDC, Université de Kinshasa : 2013.
- [49] S. Caillère et S. Hénin, Minéralogie des argiles. Paris : la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, vol. 87, 1964. p.122.
- [50] A. Benchabane, Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles polymères. HAL. [En ligne], [consulté le 29 avril 2022]. Disponible sur : <<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00304350>. 2008>.
- [51] A. Ozcan, Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19: Journal of Hazardous Materials, February, 2007. Vol.140. p. 173–179.

- [52] J. Hazard, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: 2009. Vol. 167. p. 1-9.
- [53] M. Lazar, investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. Spectrochemical acta, parties A: Molecular and biomolecular spectroscopy: 2010. Vol. 140. p. 122- 129.
- [54] D. Adriano, Trace elements in the terrestrial environment, edition springer: New-York. 2001. p. 796. ISBN: 978-0-387-21510-5.
- [55] G. Kahr, F. Madsen, Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite: illite and kaolinite by methylene blue adsorption. Applied clay Science. 1955 Vol 9. p. 327- 336.
- [56] C. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux. Edition Septima. Paris : 1990, p. 657.
- [57] M. Carretero, Clay minerals and their beneficial effects on human health: Applied clay science 21: Spain, 2002, p. 155-163.
- [58] A. Decarreau, Structures, propriétés et applications. Edition Matériaux argileux. Société Française de minéralogie et de cristallographie : Paris ,1990, p. 555.
- [59] E. Tertre, Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides sur une Kaolinite et une smectite jusqu'à 150 C° : Etude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat : Géochimie : France, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005.
- [60] M. Deribere, A. Esme, La bentonite : Les argiles colloïdales et leurs emplois. France : Dunod, 1998, p.1941.
- [61] S. Escallon, Etude phénomènes interfaciaux d'adsorption d'une vapeur organochlorée sur un adsorbant microporeux, thèse de doctorat : Chimie organique : Montpellier, Université Montpellier : 1991.
- [62] G. Edelman, J. Favejee, On the Cristal structure of montmorillonite and halloysite, Ed, Kriste, 1940, p. 102-417.
- [63] K.E. Noll, V. Gounari, W.S. Hou, Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc., MI, 1992, p. 347.

- [64] F. Mehdi, Modification de la bentonite par un sel de diphosphonim – Applications à Abou-Bekr Belkaid- Tlemcen, l'adsorption des colorants textiles (rouge, bleu et jaune Bemacide), mémoire de master : Chimie : Tlemcen, Université AbouBekr Belkaid : 2014.
- [65] Student's Assignment, Adsorption de catalysis, National Open School B-31, Kailash Colony, New Delhi – p. 110 048.
- [66] M. Rezzek, F. Yahiat, Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon d'écorces d'oranges, mémoire de master : Génie Chimique : Alger, ENP : 2019.
- [67] A. Licciulli, Density, porosity, specific surface, Course of science and technology of ceramic materials, University studiorum lupinosis: 2015.
- [68] H. Boulkrah, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, mémoire de magister : sciences fondamentales : Skikda, Faculté des sciences et sciences de l'ingénierat : 2008.
- [69] N. Dedier, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister : sciences de la matière : Alger, Faculté des Sciences et De Technologie : 2013.
- [70] K. Vasanth Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K. Ramisetty, A. Andrew, Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials, Journal of materials chemistry A, 2019, p .10079-10818.
- [71] T. Merle. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes, thèse de doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement : Toulouse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse : 2009.
- [72] S. Bouchiha, M. Koubladji, Etude de l'adsorption de colorants textiles sur la bentonite, mémoire de master : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2017.
- [73] L.Bekkar, Z.Aouam , Adsorption d'un polluant pharmaceutique sur charbon de coquilles d'œufs, mémoire de master : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2019.

