



## Mémoire de Master

Présenté par :

- HADDAK Nabila

- IDIRENE Meriem

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

*Elimination du vert de malachite en solution aqueuse par un adsorbant argileux*

Soutenu le : 27/06/2018

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
ZAMOUCHE Abdelmalek	Génie des Procédés	Président
BOUKEHIL Ghouzala	Chimie	Examinatrice
BOUNOURI Yassine	Chimie	Encadreur
BERKANI Madjid	Chimie	Co-encadreur

**2017-2018**

## **Remerciements**

*Avant tout, nous remercions Allah pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour réaliser ce travail.*

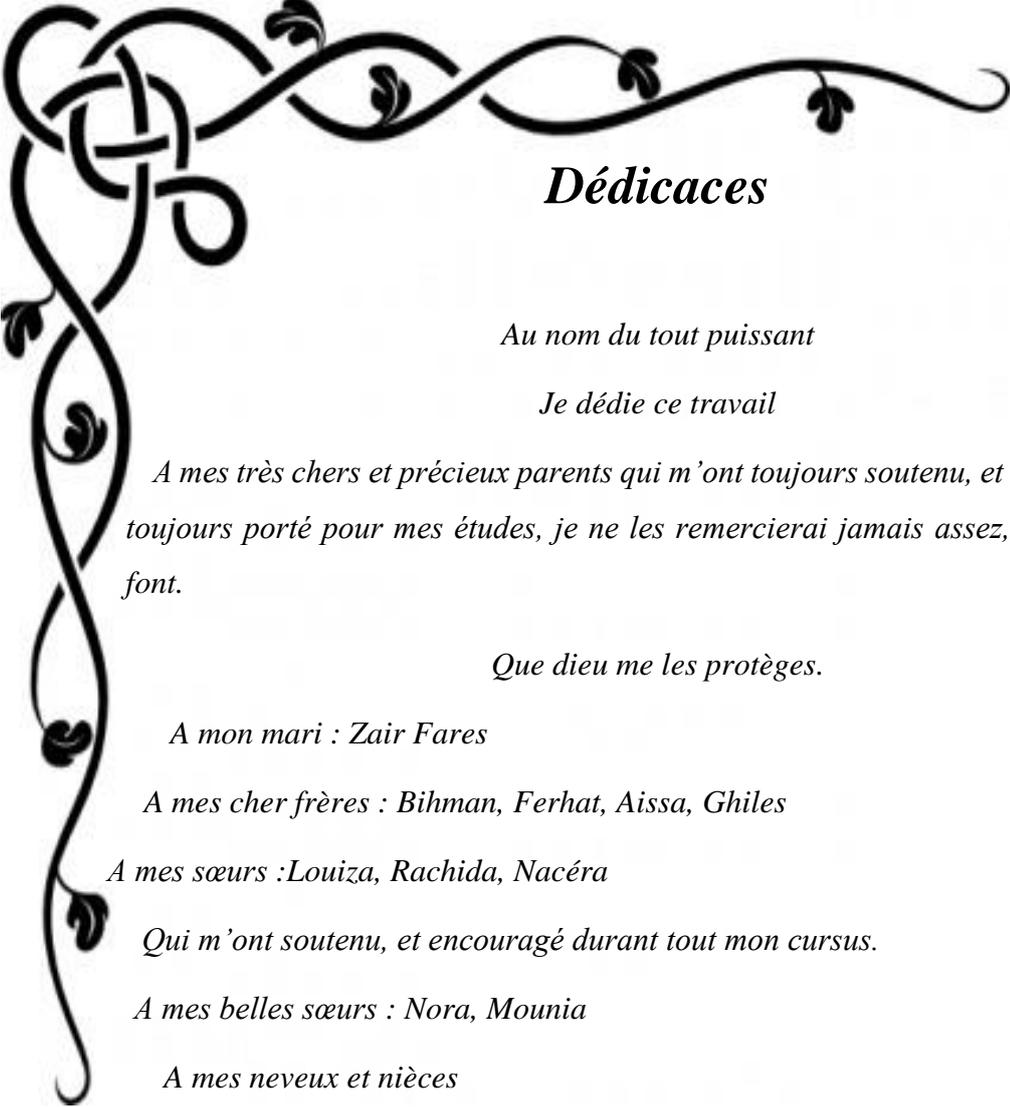
*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université A. Mira – Bejaïa ; c'est pourquoi nous tenons à remercier tous les membres du laboratoire de nous avoir accueillis et offert les meilleures conditions pour mener à bien ce modeste travail. Ce travail a été effectué sous l'encadrement de Monsieur Y. BOUNOURI. Nous le remercions vivement pour son encadrement brillant et bienveillant, pour ses conseils précieux et sa disponibilité tout le long de ce travail. C'est grâce à lui que le travail a pris le bon chemin.*

*Nous tenons également à remercier Monsieur M. BERKANI qui nous a fait l'honneur de co-encadrer ce travail.*

*Nous souhaitons à présent exprimer notre profonde gratitude à Monsieur A. ZAMOUCHE et Madame G. BOUKEHIL pour l'honneur qu'ils nous ont fait de juger notre travail.*

*Maintenant que tout est fini, Nous nous apercevons de la chance que nous avons eue de pouvoir rencontrer et travailler avec vous dans ces conditions. Nous croyons bien que tout ceci va nous manquer.*

*Pour conclure, nous souhaitons remercier toute nos familles qui nous ont toujours si sincèrement entourée et encouragée, notamment nos parents, nos frères et sœurs.*



## *Dédicaces*

*Au nom du tout puissant*

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers et précieux parents qui m'ont toujours soutenu, et à l'intérêt qu'ils ont toujours porté pour mes études, je ne les remercierai jamais assez, pour tout ce qu'ils font.*

*Que dieu me les protèges.*

*A mon mari : Zair Fares*

*A mes cher frères : Bihman, Ferhat, Aissa, Ghiles*

*A mes sœurs : Louiza, Rachida, Nacéra*

*Qui m'ont soutenu, et encouragé durant tout mon cursus.*

*A mes belles sœurs : Nora, Mounia*

*A mes neveux et nièces*

*A mes voisins*

*A toutes mes copines*

*Et tous mes amis*

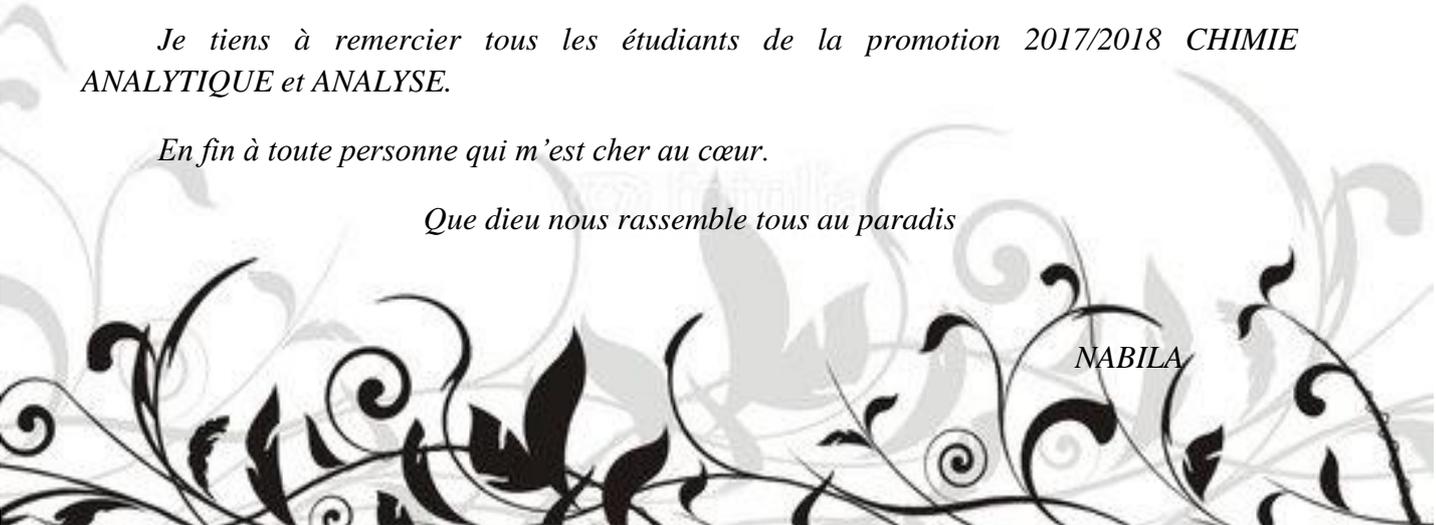
*Et mon autre famille : Zair*

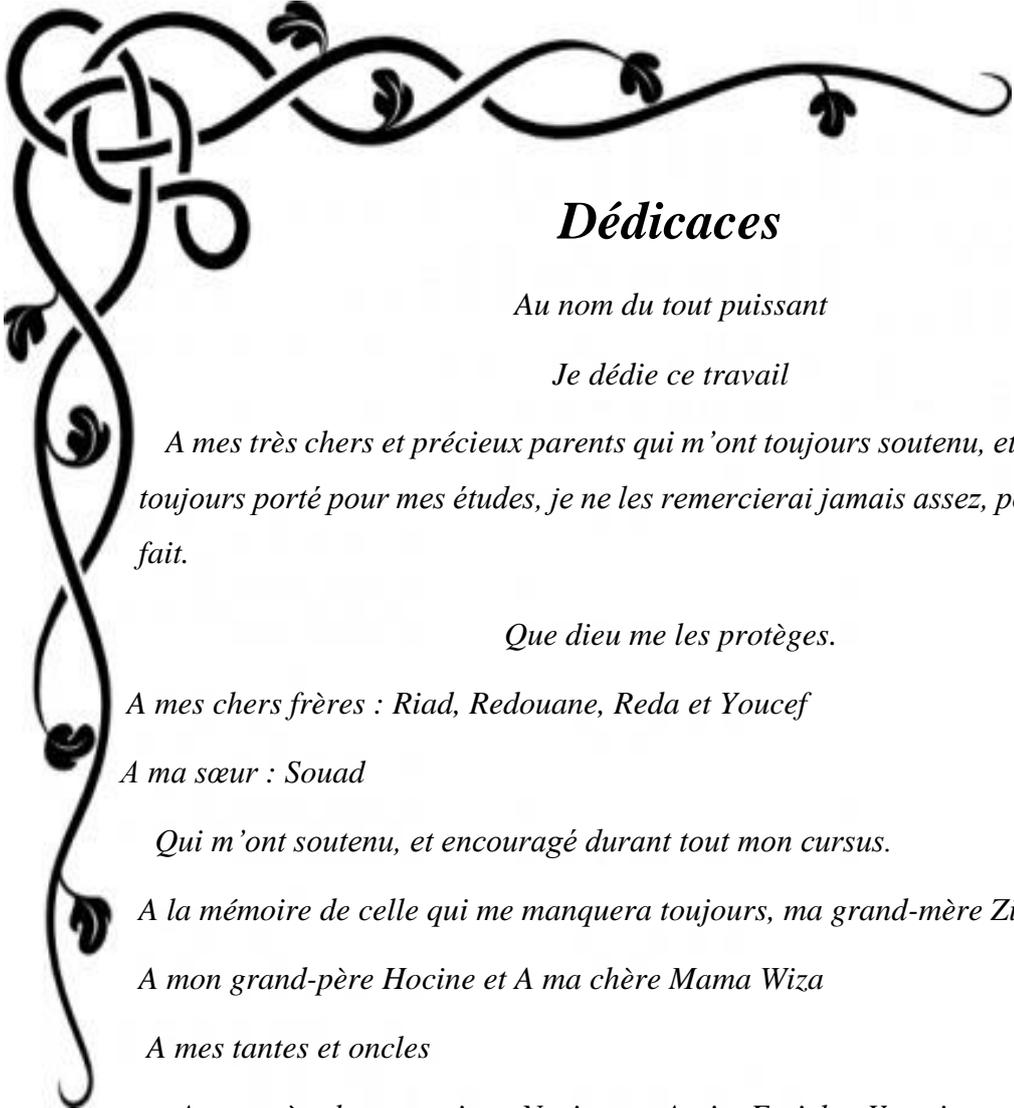
*Je tiens à remercier tous les étudiants de la promotion 2017/2018 CHIMIE ANALYTIQUE et ANALYSE.*

*En fin à toute personne qui m'est cher au cœur.*

*Que dieu nous rassemble tous au paradis*

*NABILA*





## *Dédicaces*

*Au nom du tout puissant*

*Je dédie ce travail*

*A mes très chers et précieux parents qui m'ont toujours soutenu, et à l'intérêt qu'ils ont toujours porté pour mes études, je ne les remercierai jamais assez, pour tout ce qu'ils ont fait.*

*Que dieu me les protèges.*

*A mes chers frères : Riad, Redouane, Reda et Youcef*

*A ma sœur : Souad*

*Qui m'ont soutenu, et encouragé durant tout mon cursus.*

*A la mémoire de celle qui me manquera toujours, ma grand-mère Zineb.*

*A mon grand-père Hocine et A ma chère Mama Wiza*

*A mes tantes et oncles*

*A mes très chers cousins : Narimene, Assia, Ferial et Yasmine.*

*A toutes mes copines*

*Et tous mes amis*

*Je tiens à remercier tous les étudiants de la promotion 2017/2018 CHIMIE ANALYTIQUE.*

*En fin à toute personne qui m'est cher au cœur.*

*Que dieu nous rassemble tous au paradis*

*MERIEM.*



## Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
---------------------------	---

### CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1. Les argiles</b> .....	3
I.1. 1. Structure microscopique des minéraux argileux.....	3
I.1.1.1. La couche tétraédrique .....	3
I.1.1.2. La couche octaédrique .....	3
I.1.1.3. Le feuillet.....	4
I.1.2. Classification des argiles.....	5
I.1. 2.1. Minéraux de type 1 :1 .....	5
I.1. 2.2. Minéraux de type 2 :1.....	5
I.1. 2. 3. Minéraux de type 2 :1 :1.....	6
I.1.3. Propriétés des argiles.....	7
I. 1. 3. 1. Capacité d'échange cationique.....	7
I.1.3.2. Gonflement et hydratation.....	7
I.1.3.3. Surface spécifique.....	8
I.1.4. Modification des propriétés des argiles.....	8
I.1.4. 1. Activation acide.....	9
I.1.4. 2. Traitement thermique.....	9
I.1.4. 3. Organophilisation.....	9
<b>I.2. Théorie sur l'adsorption</b>	
I.2.1. Définition.....	10
I.2.2. Types d'adsorption.....	10
I.2.2.1. Adsorption physique.....	10
I.2.2.2. Adsorption chimique.....	10
I.2.3. Mécanisme d'adsorption.....	11
I.2.4. Les paramètres influençant l'adsorption.....	12
I.2.5. Isothermes d'équilibre d'adsorption.....	12
I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	12
I.2.5.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	15
I.2.5.2.1. Modèle de Langmuir.....	15

I.2.5.2.2. Modèle de Freundlich.....	16
I.2.5.2.3. Autres modèles.....	16
I.2.6. Modèles cinétiques d'adsorption.....	17
I.2.6.1. Cinétique du premier ordre.....	17
I.2.6.2. Cinétique du second ordre.....	17
I.2.6.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	18
<b>I.3. Les colorants</b>	
I.3.1. Définition.....	19
I.3.2. Classification des colorants.....	19
I.3.2.1. Classification chimique.....	19
I.3.2.2. Classification tinctoriale.....	20
I.3.3. Application.....	20
I.3.4. Toxicité des colorants.....	20
I.3.4.1. La toxicité aiguë.....	20
I.3.4.2. La toxicité chronique.....	21
I.3.5. Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usagées.....	21
I.3.5.1. Méthodes physico-chimiques.....	21
I.3.5.1.1. La filtration sur membrane.....	21
I.3.5.1.2. La coagulation-floculation.....	22
I.3.5.1.3. Elimination par adsorption.....	22
I.3.5.1.4. Flottation.....	22
I.3.5.1.5. Oxydation chimique.....	22
I.3.5.2. Méthode biologique.....	22
I.3.5.2.1. Traitement aérobique.....	23
I.3.5.2.2. Traitement anaérobie.....	23

## **CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

II.1. L'adsorbant (l'argile).....	24
II.2. L'adsorbat (le vert de malachite).....	24
II.3. Techniques de caractérisation et de mesure.....	25
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	25
II.3. 2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	26
II.3. 3. Mesures texturales (Méthode BET).....	26

II.3. 4. Analyse par spectroscopie UV-visible.....	27
II.4. Le protocole expérimental.....	28
II.5. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination.....	29

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile.....	30
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	30
III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	31
III.1.3. Propriétés texturales.....	32
III. 2. Résultats d'adsorption du vert de malachite.....	33
III.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène d'adsorption.....	33
III.2.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale.....	35
III.2.1.2. Influence de la masse d'adsorbant.....	36
III.2.1.3. Influence de la vitesse d'agitation.....	36
III.2.1.4. Influence du pH.....	37
III.2.1.5. Influence de la température.....	38
III.2.2. Isothermes d'adsorption.....	39
III.2.2.1. Type d'isotherme d'adsorption.....	39
III.2.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	40
III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	41
III.2.3.1. Modèle cinétique du second ordre.....	41
III.2.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	42
III.2.4. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	43
<b>CONCLUSION</b> .....	46

### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

$\alpha$	Pente de la droite transformée BET
$\beta$	Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
$\delta$	Coefficient d'affinité de la vapeur.
$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation de l'enthalpie libre.
$\Delta G^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation de l'enthalpie libre standard
$\Delta H$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation d'enthalpie
$\Delta H^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation d'enthalpie standard
$\Delta S$ (J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	Variation d'entropie
$d_{hkl}$ (nm)	Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl)
$\theta$	Angle d'incidence des Rayons X
$\lambda$ (nm)	Longueur d'onde des rayons X.
$\lambda_{max}$ (nm)	Longueur d'onde maximale
$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	Surface occupée par une molécule de vapeur.
$w$ (tr/min)	Vitesse d'agitation
$A$	Absorbance
$C$	Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié
$C_e$ (mg/l)	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
$C_i$ (mg/l)	Concentration initiale du colorant
$C_t$ (mg/l)	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
% <i>élimination</i>	Taux d'élimination
$K_F$	Coefficient de Freundlich
$K_L$ (l/mg)	Constante de Langmuir caractéristique
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse du premier ordre
$k_2$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse du second ordre
$k_d$ (mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
$K_d$	Coefficient de distribution
$N$ (mol <sup>-1</sup> )	Nombre d'Avogadro
$1/n$	Paramètre de Freundlich
$P$ (atm)	Pression
$P_0$ (atm)	Pression de vapeur saturation.
$P/P_0$	Pression relative

m (g)	Masse de l'adsorbant
$q_e$ (mg/g)	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
$q_{max}$ (mg/g)	Capacité maximale d'adsorption
$q_t$ (mg/g)	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t
R (J/mol.K)	Constante des gaz parfait
$R^2$	Coefficient de corrélation
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique calculée par la méthode BET
$S_{mic}$ (m <sup>2</sup> /g)	Surface microporeuse
$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique externe
t (min)	temps de contact
T (°C ou K)	Température
V (ml)	Volume de la solution
$V_{ads}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Volume adsorbé
$V_M$ (l/mol)	Volume molaire
$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Volume des micropores
$V_{tot}$ (cm <sup>3</sup> /g)	Volume total

### **Sigles**

CAS	Chemical Abstract service
CI	Color Index
STP	Conditions standards de température et de pression
DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
BET	Brunauer Emmett et Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
UV	Ultra – Violet

## Liste des figures

<b>Figure. I. 1</b> : Structure d'une couche tétraédrique.....	3
<b>Figure. I. 2</b> : Structure d'une couche octaédrique.....	4
<b>Figure. I. 3</b> : Représentation de la structure cristalline d'une smectite hydratée par Harding et représentation simplifiée des tétraèdres et octaèdres par Claret.....	4
<b>Figure. I. 4</b> : Représentations schématiques de la structure de feuillet élémentaires 1 :1.....	5
<b>Figure. I. 5</b> : Représentations schématiques de la structure de feuillet élémentaires 2 :1.....	6
<b>Figure. I. 6</b> : Représentations schématiques de la structure de feuillet élémentaires 2 :1 :1.....	6
<b>Figure. I. 7</b> : Mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain d'adsorbant.....	11
<b>Figure. I. 8</b> : Classification des formes d'isothermes par Giles et al (1974).....	13
<b>Figure. I. 9</b> : Allure des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.....	14
<b>Figure. I. 10</b> : Epuration biologique aérobie.....	23
<b>Figure II.1</b> : Structure chimique du vert de malachite.....	24
<b>Figure. II. 2</b> : Dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.....	29
<b>Figure III.1</b> : Spectre DRX de la kérolite-stévensite.....	30
<b>Figure III.2</b> : Spectres IRTF de l'argile.....	31
<b>Figure. III. 3</b> : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile.....	32
<b>Figure. III.4</b> : Détermination de la longueur d'onde maximale du vert de malachite.....	34
<b>Figure. III.5</b> : Courbe d'étalonnage du vert de malachite.....	34
<b>Figure. III.6</b> : Evaluation de la qualité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact.....	35
<b>Figure III.7</b> : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant.....	36
<b>Figure III.8</b> : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant.....	37
<b>Figure III.9</b> : Influence du pH sur l'adsorption du colorant vert de malachite.....	38
<b>Figure III.10</b> : Influence de la température sur l'adsorption du colorant vert de malachite.....	38
<b>Figure III.11</b> : Isotherme d'adsorption du vert de malachite sur l'argile.....	39
<b>Figure III.12</b> : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	40
<b>Figure III.13</b> : Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	41
<b>Figure III.14</b> : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	43
<b>Figure III.15</b> : Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du vert de malachite sur l'argile.....	44

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1</b> : Capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.....	7
<b>Tableau I. 2</b> : Surfaces spécifiques des grandes familles argileuses.....	8
<b>Tableau I. 3</b> : Caractéristiques des deux types d'adsorption.....	11
<b>Tableau I. 4</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	19
<b>Tableau II.1</b> : Composition chimique de la terre décolorante.....	24
<b>Tableau II. 2</b> : Caractéristiques du colorant Vert de malachite.....	25
<b>Tableau III.1</b> : Propriétés structurelles de l'argile.....	33
<b>Tableau III.2</b> : Constantes de vitesse $k_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du vert de malachite sur l'argile.....	42
<b>Tableau III.3</b> : Résultats de l'étude thermodynamique.....	45

## INTRODUCTION

L'eau est un élément essentiel à la vie humaine. Elle est indispensable à l'homme pour ses besoins alimentaires, et pour ses activités industrielles et agricoles. Il en résulte que de tout temps, l'installation des populations humaines sur terre s'est faite en fonction des ressources en eau. Les eaux douces n'occupent que 2,5 % du volume total sur la planète, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 sont en outre immobilisés dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et dans l'atmosphère. Ce faible taux, nous interpelle à la protéger.

L'industrie galopante dans différents domaines comme l'industrie textile, agricole, pharmaceutique pour ne citer que celles-ci, utilisent fortement des colorants, des pesticides et des médicaments, etc. Ces substances constituent une source de contamination et suscitent à l'heure actuelle plusieurs études sur la dépollution en solution aqueuse. Compte tenu de la qualité variable de ces eaux, la réduction de ces micropollutions organiques par différentes techniques tels que la séparation physique, l'oxydation chimique, la dégradation biologique **et** la coagulation-flocculation [1-3] est largement étudiée pour tenter d'éliminer les polluants organiques des eaux usagées. Actuellement, une attention considérable a été confiée aux technologies d'adsorption vu son faible prix de revient, la disponibilité des adsorbants et la possibilité de leurs régénérations [4].

Généralement, l'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de sa capacité élevée d'adsorption et sa grande surface spécifique [5, 6]. Toutefois, ce procédé est très coûteux. Pour cette raison, une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux matériaux naturels, abondants et économiquement rentables en l'occurrence les argiles [7, 8].

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant en l'occurrence le vert de malachite par une argile. L'objectif de ce travail vise à valoriser ce matériau pour le traitement des effluents aqueux et d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires, à savoir le pH, la température, le temps de séjour, l'agitation et le rapport adsorbant/adsorbat, sur le taux d'élimination de ce colorant.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique subdivisé en trois parties :

- La première partie présente des généralités sur les argiles.
- La deuxième partie présente une étude détaillée sur les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment l'adsorption.
- La troisième partie présente un aperçu général sur les colorants ainsi que l'impact de ces derniers sur l'environnement.

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes de caractérisation ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus et leur discussion.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle application des matériaux utilisés.

## CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

**I.1. Les argiles**

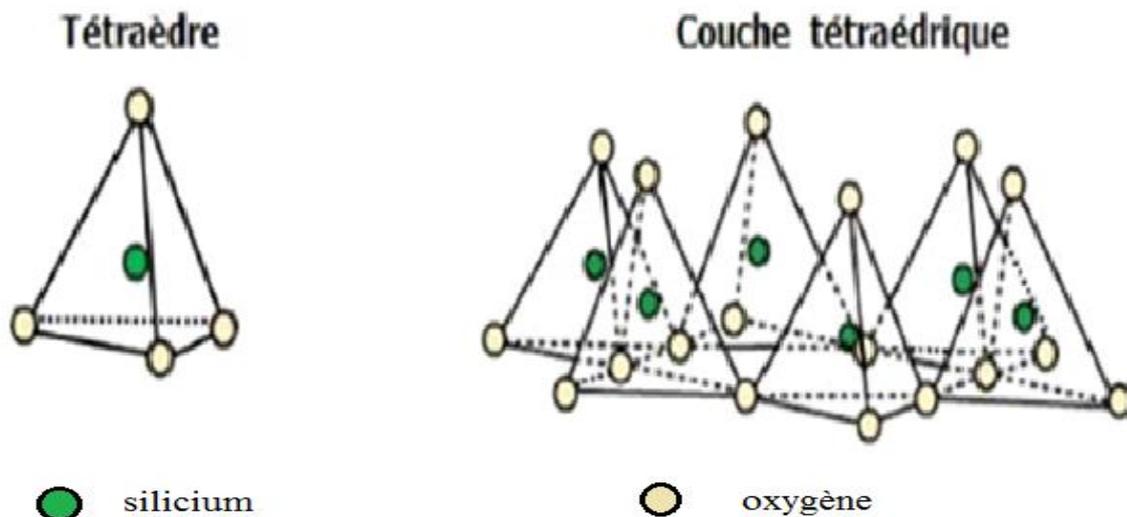
Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont composées essentiellement de particules microcristallines d'un petit groupe de minéraux, appelés les minéraux argileux. La structure feuilletée de ces derniers, a fait que les scientifiques les ont rangés dans la famille des phyllosilicates, avec une couleur qui varie en fonction des oxydes de fer qu'elle renferme et des particules de taille très faible (2 à 5  $\mu\text{m}$ ) [9-11].

**I.1. 1. Structure microscopique des minéraux argileux**

Du point de vue structural, la structure cristallochimique de base des minéraux argileux est formée par l'assemblage de deux types de couches élémentaires : les couches tétraédriques (T) et les couches octaédriques (O).

**I.1.1.1. La couche tétraédrique**

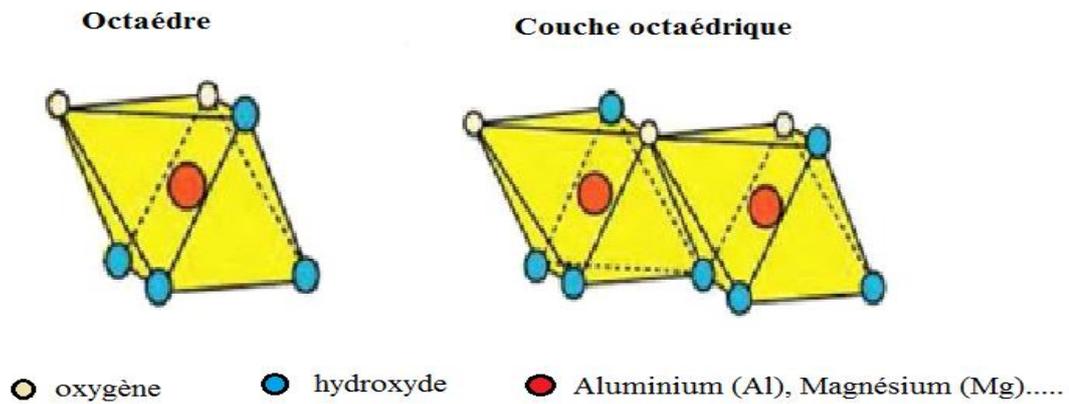
Les couches tétraédriques sont constituées de tétraèdres d'oxygène centrés sur des atomes de silicium (Si) (figure I.1). Les groupes tétraèdre sont disposés en réseau hexagonal qui se répète pour former un feuillet de composition  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .



**Figure. I. 1 :** Structure d'une couche tétraédrique

**I.1.1.2. La couche octaédrique**

La couche octaédrique est composée d'oxygènes et d'hydroxydes comportant le plus souvent des atomes d'aluminium (Al) ou de magnésium (Mg) au centre (figure I. 2) [12].

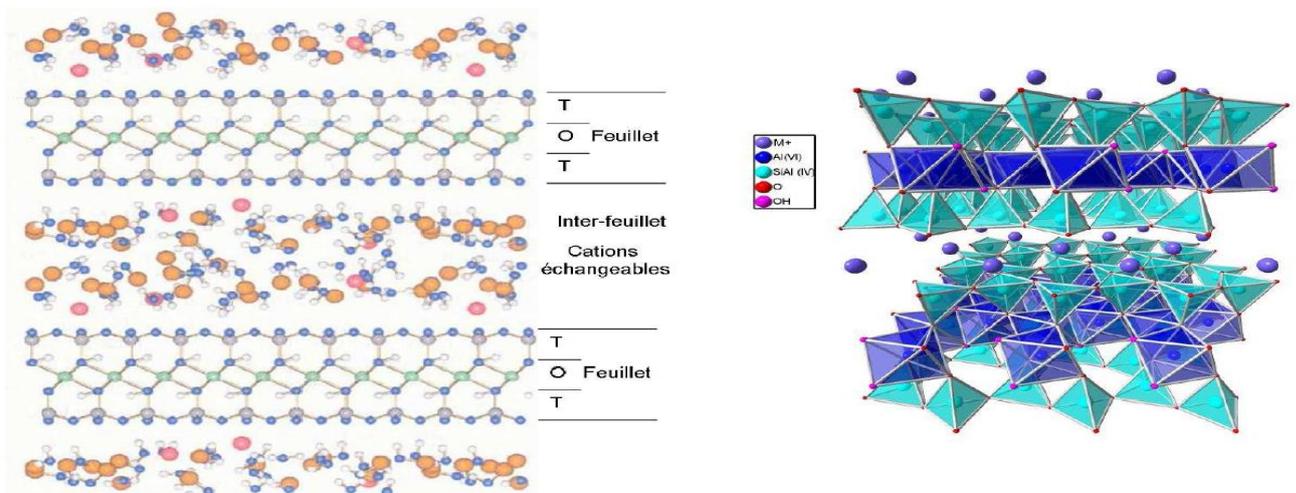


**Figure. I. 2 :** Structure d’une couche octaédrique

**I.1.1.3. Le feuillet**

Le feuillet est l’unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l’appartenance au type d’argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Il représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y [13].

Les phyllosilicates sont des silicates particuliers pour lesquels les tétraèdres (SiO<sub>4</sub>)<sup>-</sup> sont disposés en couches (la couche tétraédrique T) selon un motif hexagonal par mise en commun de trois oxygènes. Les oxygènes apicaux sont reliés à une couche d’octaèdres (O). Lorsque la couche O est liée de part et d’autre à une couche T, on obtient le groupe des phyllosilicates **T : O** : T ou **2 : 1** (Figure I. 3) [14].



**Figure. I. 3 :** Représentation de la structure cristalline d’une smectite hydratée par Harding et représentation simplifiée des tétraèdres et octaèdres par Claret [14].

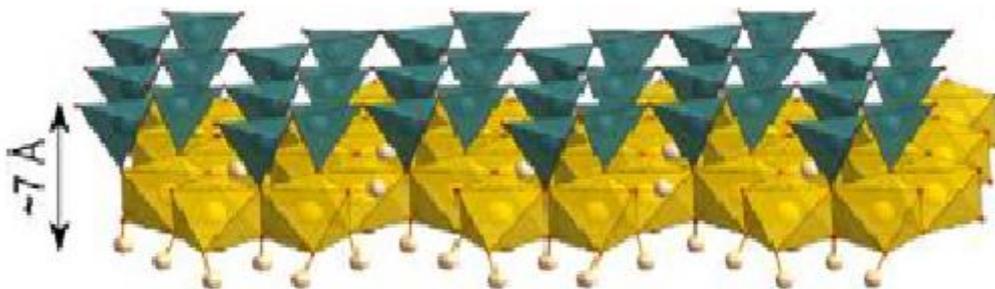
## I.1. 2. Classification des argiles

Le développement des techniques de caractérisation est derrière l'identification d'un grand nombre de minéraux argileux, qui diffèrent les uns des autres par leur composition chimique. Leur classification en grandes familles structurales s'appuie sur le taux d'occupation des sites octaédriques et sur le mode d'agencement des couches tétraédriques et octaédriques pour former les feuillets élémentaires et la façon dont ces derniers s'empilent.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes [15-16] :

### I.1. 2.1. Minéraux de type 1 :1 (ou TO)

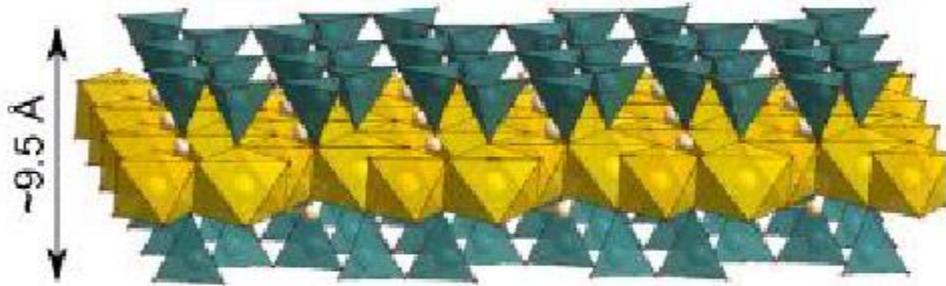
Dans ces minéraux le feuillet est composé d'une couche tétraédrique (T) accolée à une couche octaédrique (O) avec une épaisseur d'environ 7 Å (figure I. 4). La maille élémentaire qui caractérise cette famille est composée de six sites octaédriques et quatre sites tétraédriques. Les groupes de minéraux argileux appartenant à cette catégorie sont : la kaolinite ( $\text{IV}(\text{Si}_2) \text{IV}(\text{Al}_2) \text{O}_5 (\text{OH})_4$ ) et la serpentine ( $\text{IV}(\text{Si}_2) \text{IV}(\text{Mg}_3) \text{O}_5 (\text{OH})_4$ ) [17].



**Figure. I. 4 :** Représentations schématiques de la structure de feuillet élémentaires 1 :1 [17].

### I.1. 2.2. Minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T)

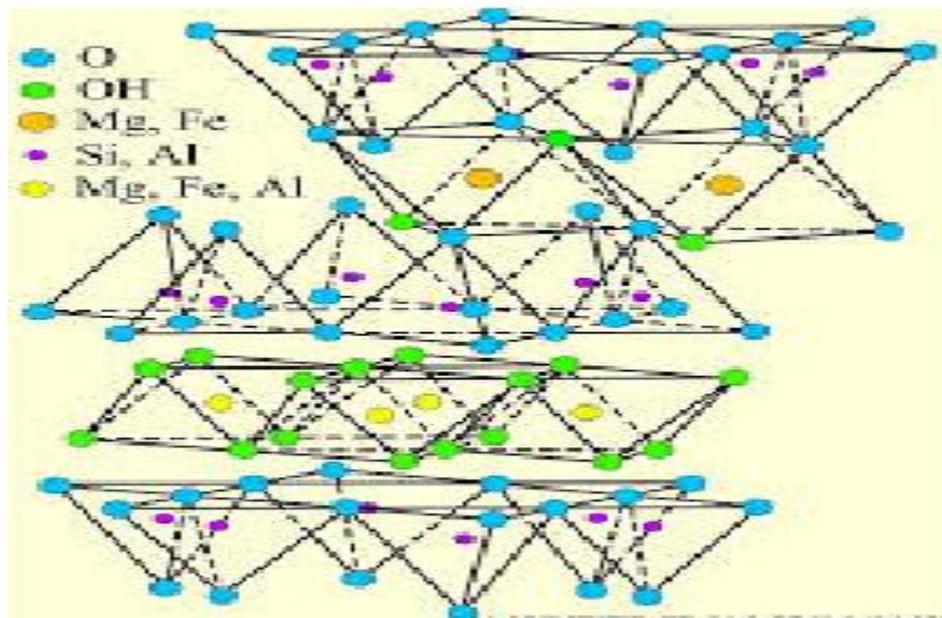
Le feuillet de ces minéraux est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, avec une épaisseur d'environ 10 Å (figure I. 5). La maille élémentaire de ces minéraux est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. Les groupes représentatifs de cette famille sont le talc et la pyrophyllite, les smectites, les vermiculites, les micas, les illites et les chlorites.



**Figure. I. 5 :** Représentations schématiques de la structure de feuillet élémentaires 2 :1 [17]

### I.1. 2. 3. Minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Le feuillet comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2 :1, une couche octaédrique interfoliaire, il est qualifié de T : O : T : O ou de type 2 :1 :1 (figure I. 6). Son épaisseur est de l'ordre de 14 Å. Ce type correspond au groupe des chlorites. Toutefois il existe des minéraux interstratifiés dont l'épaisseur du feuillet est variable. Ces matériaux résultent de l'empilement régulier ou irrégulier de plusieurs feuillets de natures différentes [18].



**Figure. I. 6 :** Représentations schématiques de la structure de feuillet élémentaires 2 :1 :1.

### I. 1. 3. Propriétés des argiles

Les propriétés des minéraux argileux proviennent de leur composition chimique, leur structure, leur morphologie et les conditions physico-chimiques dans lesquelles ils se trouvent. Les propriétés les plus importantes de ces minéraux sont :

#### I. 1. 3. 1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et de divalents ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) afin de compenser la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [19]. Le tableau I. 1 regroupe les capacités d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

**Tableau I. 1** : Capacité d'échange cationique des principales espèces minéralogiques [20].

Echantillons	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Chlorite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150

#### I. 1. 3. 2. Gonflement et hydratation

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle est de gonfler, en présence d'eau. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à une augmentation du volume et donc l'apparition d'une pression de gonflement qui dépend de la distance entre les feuillets et de la nature du cation échangeable. L'hydratation de ces minéraux résultait de la concurrence entre l'énergie d'attraction des molécules d'eau ( $E_A$ ) qui correspond à la somme des interactions (eau-cations, eau-eau et eau-feuillets) et l'énergie de cohésion interfeuillets ( $E_C$ ) qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets [21].

### I. 1. 3. 3. Surface spécifique

La surface spécifique des matériaux adsorbants est l'un des paramètres physiques les plus importants. Elle représente la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant. Elle comprend la surface externe qui est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse ; et la surface interne qui correspond uniquement à la surface des parois des micropores [22]. La valeur de la surface spécifique des matériaux dépend de plusieurs facteurs, à savoir : la taille, la forme et la composition minéralogique du matériau [23]. Le tableau I. 2 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses.

**Tableau I. 2 :** Surfaces spécifiques des grandes familles argileuses

Minéral	Surface interne (m <sup>2</sup> /g)	Surface externe (m <sup>2</sup> /g)	Surface totale (m <sup>2</sup> /g)
Kaolinite	----	10 - 30	10 - 30
Illite	20- 55	80 - 120	100 - 175
Smectite	600 - 700	80	700 - 800
Vermiculite	700	40 - 70	760
Chlorite	----	100 - 175	100 - 175

En plus de ces trois propriétés principales, les argiles se caractérisent par d'autres propriétés qui sont pas moins importantes que les précédentes à s'avoir la colloïdalité, la dispersion et l'adsorption d'ions [24-26].

### I. 1. 4. Modification des propriétés des argiles

La capacité d'adsorption des minéraux argileux naturels est faible par rapport à celle du charbon actif et leur utilisation dans l'industrie ne suscite pas beaucoup d'intérêt.

Afin de remédier à ce problème, ces matériaux subissent des modifications pour améliorer leurs propriétés de surface et leur réactivité. Les méthodes de modification les plus utilisées sont :

#### **I.1.4. 1. Activation acide**

C'est le procédé de modification chimique le plus utilisé au niveau des laboratoires et à l'échelle industrielle. Il est basé sur la mise en contact des minéraux argileux avec des acides forts (l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique). L'objectif principal de cette activation est d'améliorer la surface spécifique, la porosité et la surface acide du matériau [27]. Au cours de ce traitement, les protons de l'acide pénètrent dans les couches du matériau argileux et attaquent les groupements structuraux OH. Cette activation est souvent accompagnée par le départ dans un premier temps des éléments  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  puis en second lieu, les composés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le départ des composés formant la structure du matériau argileux se traduit par une amélioration de sa porosité et de sa microporosité et par conséquent, l'amélioration de ses propriétés d'adsorption [27].

#### **I.1.4. 2. Traitement thermique**

L'activation thermique (physique) consiste à exposer l'argile à une chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius. Au cours de ce traitement, le matériau argileux est soumis à des élévations de températures qui entraînent des modifications dans la composition chimique et/ou la structure cristalline. Ces modifications sont dus au départ de l'eau inter-foliaire qui s'effectue à 220 °C environ tandis que, le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaédrique a lieu à des températures très élevées (entre 350 et 1000 °C) [28-29]. Cette déshydratation libère des sites et accroît la surface spécifique de l'argile. Par conséquent, la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée.

#### **I.1.4. 3. Organophilisation**

L'Organophilisation représente la compatibilité des matériaux avec les composés organiques. Généralement les minéraux argileux sont de nature hydrophile qui peuvent être rendus organophiles, par un traitement chimique. L'échange cationique est la méthode de modification la plus utilisée. Elle consiste à échanger des cations compensateurs des minéraux argileux par des cations porteurs de chaînes alkyles, comme les ions d'alkylammonium. Cet échange conduit, en conséquence, à l'augmentation de l'espace interfoliaire [30-31].

## I.2. Théorie sur l'adsorption

### I.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [32].

### I.2.2. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption :

#### I.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide. Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Ces forces des liaisons peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et qui correspondent à des énergies faibles [33]. Ce phénomène peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches. Il consiste essentiellement dans la condensation des molécules sur la surface du solide. Il est rapide et généralement limité par les phénomènes de diffusion [34].

#### I.2.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) est un phénomène qui implique la formation d'une liaison chimique résultant du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Les liaisons formées sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, avec une énergie d'adsorption supérieure à 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles. Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique est plus lente et mono-moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [35]. Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le [tableau I. 3](#).

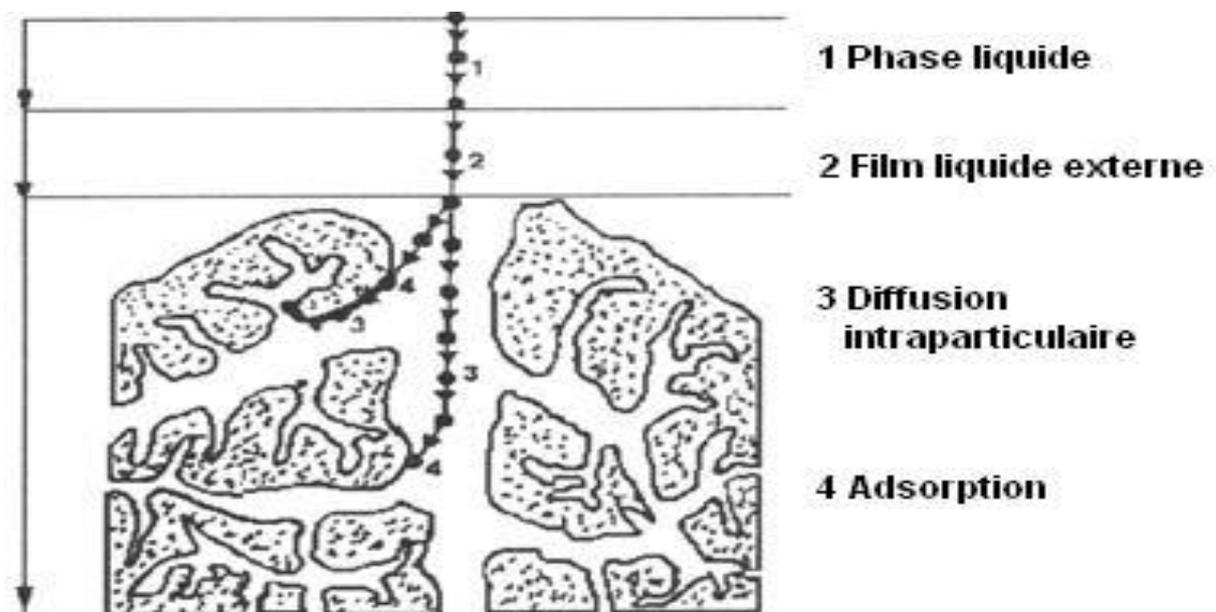
**Tableau I. 3** : Caractéristiques des deux types d'adsorption.

<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Chaleur d'adsorption basse	Chaleur d'adsorption élevée
Non spécifique	Très spécifique
Formation de monocouche ou de multicouches	Formation de monocouche seulement
Rapide, réversible	Peut-être lente et irréversible
Pas d'échange d'électrons	Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons

### I.2.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules se fait de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant (figure I. 7). Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en quatre étapes :

Première étape : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.



**Figure. I. 7** : Mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant

Deuxième étape : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.

Troisième étape : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.

Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [36].

#### **I.2.4. Les paramètres influençant l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [37-39] :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, surface spécifique, volume poreux, la densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface.
- Les caractéristiques de l'adsorbé : polarité, solubilité, la masse et la taille moléculaire, la nature des groupements fonctionnels (acide ou basique).
- Les conditions opératoires : température, pH, vitesse d'agitation, la concentration en adsorbant et en adsorbé, présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption.

#### **I.2.5. Isotherme d'équilibre d'adsorption**

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbé sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe émet des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interaction entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [40, 41].

##### **I.2.5.1. Classification des isothermes d'adsorption**

Dans la classification des isothermes d'adsorption on distingue deux grandes classifications à savoir :

###### **a) Classification de Giles**

Cette classification, proposée par Giles et al en 1974, concerne les solutés à solubilité limitée [42]. Elle est basée sur la forme de la partie initiale de la courbe selon laquelle les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales **S, L, H, C** (Figure. I. 8) [43].

- **Les courbes de types S** : Cette classe s'obtient lorsque les molécules du soluté (adsorbat) ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et les molécules sont adsorbées verticalement [44, 45].
- **Les isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce type de courbes se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [42].

**Les isothermes de type H** : Cette classe s'obtient lorsque le soluté a une grande affinité pour l'adsorbant. A très faibles concentrations les courbes débutent à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées mais pas à zéro. Ce type d'isotherme est rencontré lorsqu'il y a chimisorption du soluté [42].

**Les isothermes de type C** : Cette classe est rencontrée lorsqu'il y a compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [46, 47].

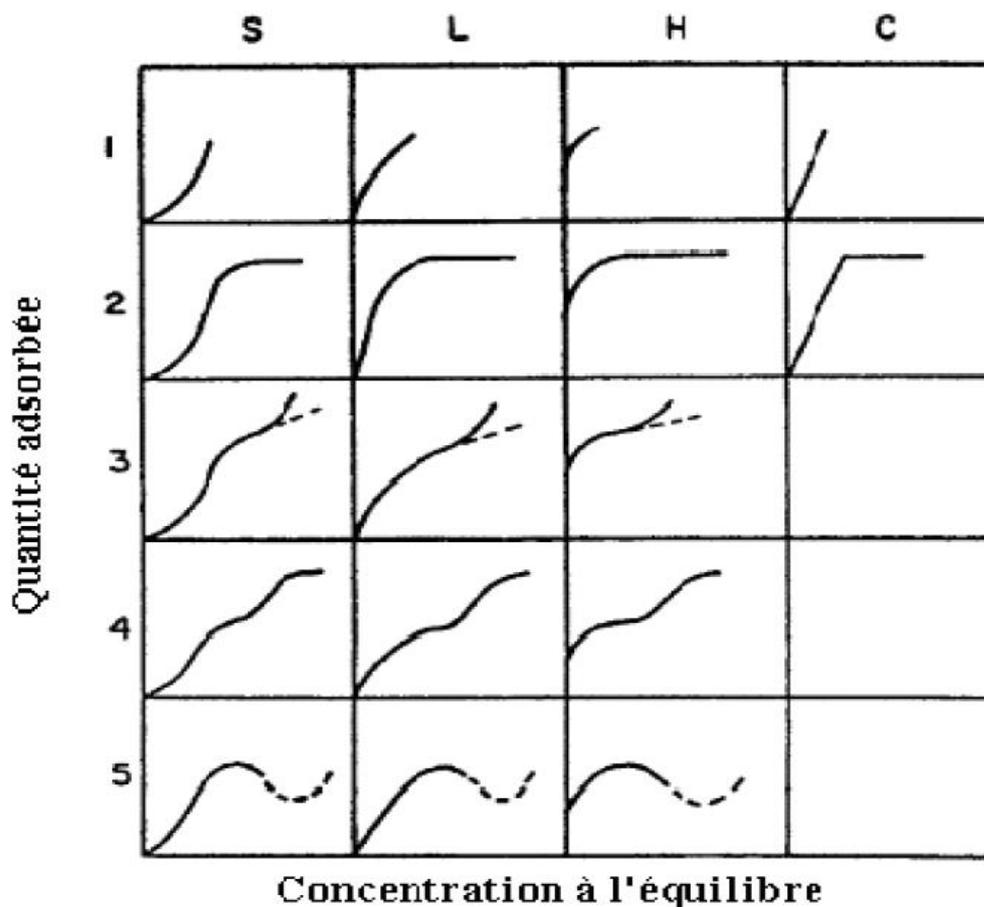
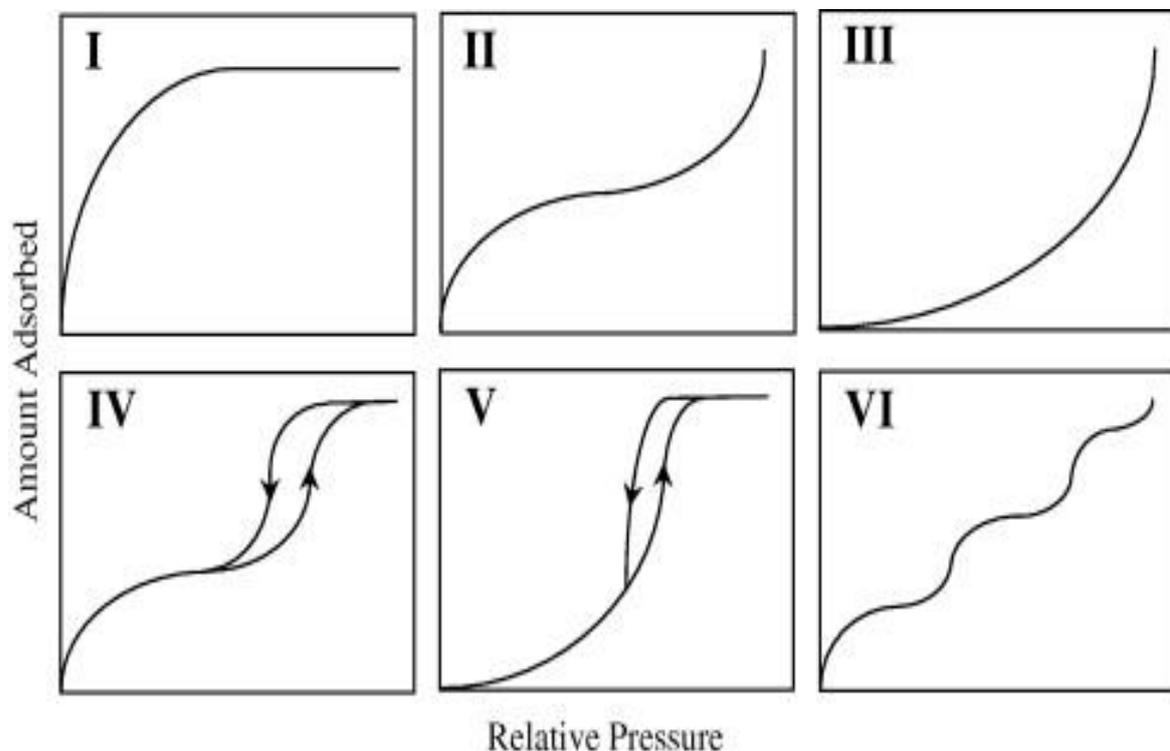


Figure. I. 8 : Classification des formes d'isothermes par Giles et al (1974).

## b) Classifications de l'IUPAC

Selon la classification de l'IUPAC [41], les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes (Figure. I. 9).

- Les isothermes de **type I** correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux ; c'est-à-dire possédant des pores de diamètre inférieur à 20 Å. La forme de cette isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme d'isotherme se rapproche du modèle de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.
- Les isothermes de **type II et III** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre supérieur à 500Å (micropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption en multicouche.
- Les isothermes de **type IV et V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 20 et 500 Å (mésopores). Ces isothermes sont caractérisées par la formation d'hystérésis au cours de la désorption qui reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Les isothermes de **type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.



**Figure. I. 9 :** Allure des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [41]

### I.2.5.2 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

La modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption permet d'obtenir un certain nombre d'information qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multicouches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermiques) [48]. De nombreux modèles mathématiques ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

Récemment, d'autres modèles, plus complexes, ont été développés pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat et de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés.

#### I.2.5.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [49] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il y'a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation I. 1 :

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I. 1})$$

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)

$q_{max}$  : Quantité maximale adsorbable (mg.g<sup>-1</sup>)

$K_L$  : Constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Concentration en phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>)

La linéarité de l'équation nous donnera l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (\text{I. 2})$$

La représentation graphique de  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  nous donnera une droite de pente  $1/q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_{\max}$ .

La constante de Langmuir  $K_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

#### I.2.5.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle ne permet pas la prise en compte de la saturation du nombre de sites d'adsorption sur le matériau considéré. Il considère que l'adsorption peut se poursuivre par la formation de couches multiples. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation [50] :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{I. 3})$$

$K_F$  : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$n$  : Coefficient de Freundlich

$K_F$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.  $K_F$  caractérise le pouvoir adsorbant du support et  $1/n$  l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

L'équation du modèle Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\text{Log } q_e = \frac{1}{n} \text{Log } C_e + \text{Log } K_F \quad (\text{I. 4})$$

#### I.2.5.2.3. Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich..., mais la plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur utilisation plus délicate [51].

## I.2.6. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Comme elle permet d'avoir une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique du polluant à la surface de l'argile, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

### I.2.6.1. Cinétique du premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren en 1898 [52] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant  $t$ .

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I. 5})$$

Avec :

$q_t$  : Quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'instant  $t$ .

$q_e$  : Quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) à l'équilibre.

$k_1$  : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

Après intégration, l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{I. 6})$$

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante de vitesse  $k_1$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

### I.2.6.2. Cinétique du second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'adsorption, il explique l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Ce modèle est exprimé selon l'équation suivante [53] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 7})$$

Avec  $k_2$  constante de vitesse du pseudo-second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I. 8})$$

La quantité adsorbée  $q_e$  et la constante de vitesse  $k_2$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe  $t/q_t$  en fonction de  $t$ .

### I.2.6.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [54].

L'expression mathématique de ce modèle est la suivante :

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (\text{I. 9})$$

Avec :

$k_d$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

$C$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg. g}^{-1}$ ).

Les valeurs de  $k_d$  et de la constante  $C$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ .

### I.3. Les colorants

Depuis des époques préhistoriques, les colorants ont joué un rôle important dans la vie humaine. Actuellement, ils sont employés dans différents domaines tel que : l'impression, la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des matières plastiques ; comme ils servent à préparer des peintures, des vernis, et comme additifs à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleurs [55].

#### I.3.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) [55] et il est capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède un groupement qui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [56].

#### I.3.2. Classification des colorants

La classification des colorants peut se faire selon plusieurs manières. Elle repose généralement sur le nom commercial, la constitution chimique, leurs méthodes d'application, la couleur ou l'utilisation prévue. Parmi ces classifications, les plus utilisées sont la classification selon la structure chimique et la classification tinctoriale [56].

##### I.3.2.1. Classification chimique

Cette méthode de classification s'appuie principalement sur la nature du groupement chromophore qui leur confèrent la couleur ou selon leurs groupement auxochromes qui permettent leurs fixations [57]. Le tableau I. 4 représente les principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I. 4** : Principaux groupes chromophores et auxochromes [58].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### I.3.2.2. Classification tinctoriale

Cette méthode de classification repose sur le procédé employé pour teinter le matériau. Les familles des colorants les plus importantes selon cette méthode sont [56] :

- Les colorants acides ou anioniques
- Les colorants basiques ou cationiques
- Les colorants de cuve
- Les colorants directs
- Les colorants à mordants
- Les colorants réactifs
- Les colorants azoïques insolubles
- Les colorants dispersés
- Les colorants au soufre
- Les couleurs d'oxydation.
- Les colorants métallifères 1.1.
- Les colorants métallifères 1.2.

### I.3.3. Application

Actuellement, les colorants trouvent un domaine d'application très étendue. Ils sont utilisés principalement dans les domaines suivants [57] :

- L'industrie de textile
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- L'industrie pharmaceutique (colorants)
- L'industrie des cosmétiques.
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

### I.3.4. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Les effets toxiques des colorants peuvent être aigus ou chroniques [59, 60].

#### I.3.4.1. La toxicité aiguë

La toxicité aiguë se rapporte aux effets de l'exposition à court terme à une substance. Un colorant peut être considéré comme présentant une toxicité aiguë s'il présente l'irritation de la peau et de l'œil [57].

Les études menées sur les colorants suggèrent que seulement quelques colorants cationiques et certains colorants d'iazo présentent des effets toxiques significatifs [60].

#### **I.3.4.2. La toxicité chronique**

La toxicité chronique se rapporte à l'effet de l'exposition régulière à une substance sur une période prolongée. La toxicité des colorants est due à la présence de cyanures, des sels de baryum et de plomb dans leurs molécules. L'effet toxicologique chronique le plus grave qui peut être provoqué par un colorant est le potentiel d'induire le cancer [60], qui peut être provoqué par l'attaque des groupements cancérogènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, des bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

#### **I.3.5. Méthodes d'élimination des colorants dans les eaux usagées**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la production d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [60]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation de la vie aquatique qui présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Cela est derrière l'apparition de plusieurs techniques de traitement de ces eaux usées avant qu'elles soient déversées dans les égouts [57]. Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

##### **I.3.5.1. Méthodes physico-chimiques**

Les procédés physico-chimiques pour le traitement des eaux usées s'appliquent pour la séparation des particules solides, de métaux lourds des huiles et des acides gras, des composants organiques et inorganiques ...etc. Ces procédés peuvent servir de traitement préliminaire, de traitement de finition ou de traitement spécifique. Les techniques les plus utilisées dans le traitement physico-chimique des effluents sont :

##### **I.3.5.1.1. La filtration sur membranes**

La filtration sur membrane est un procédé de séparation physique qui se déroule en phase liquide. Elle se scinde en quatre types : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Le principe de cette technique est basé sur le passage de l'effluent à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Selon Taylor et Jacobs (1996), la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [51].

### **I.3.5.1.2. La coagulation-floculation**

La coagulation-floculation est un procédé physico-chimique utilisé pour la potabilisation de l'eau ou pour le traitement des eaux usées. Cette technique contribue à l'élimination des composés des effluents par l'utilisation de produits coagulants et floculants afin d'agglomérer les fines particules (colloïdes) contenues dans l'eau et de former un floc qui pourra facilement être filtré et séparer de l'eau.

### **I.3.5.1.3. Elimination par adsorption**

L'adsorption est l'une des techniques de traitement d'eau qui permet d'éliminer les matières organiques et inorganique non dégradables. Ce phénomène est basé sur le transfert de masse à partir de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant, à laquelle le composé organique a tendance à se fixer. Dans l'industrie, les principaux adsorbants utilisés (les charbons actifs, les zéolites, les argiles, les alumines et les gels de silices), ont des surfaces spécifiques supérieur à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . [62].

### **I.3.5.1.4. Flottation**

La flottation est une technique de traitement des matières en suspension, des huiles et des hydrocarbures qui se trouvent dans l'eau. Le principe de cette séparation est fondé sur les différences de leurs densités dans un milieu liquide. Cette technique est utilisée en minéralurgie pour séparer les minéraux entre eux et dans le traitement des eaux usées pour éliminer les graisses.

### **I.3.5.1.5. Oxydation chimique**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. Cette technique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter. Ce procédé emploie des oxydants forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium pour forcer la dégradation même de certaines molécules organiques plus résistantes. L'oxydation complète des matières organiques génère des produits inorganiques, de l'eau et de dioxyde de carbone [57-58].

### **I.3.5.2. Méthode biologique**

Le traitement biologique des eaux résiduaires est le système qui permet la dégradation des polluants grâce à l'existence du micro-organisme surtout des bactéries, des algues

et des champignons. Cette microflore consomme différents types de polluants comme substrat nécessaire à la production d'énergie vitale et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes. Cette technique est la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés ; elle a été utilisée pendant plus de 150 années [57]. Elle est scindée en deux types :

### I.3.5.2.1. Traitement aérobique

Le traitement biologique aérobie est basé sur l'aération (oxygène) des parties polluées (souvent pauvres en oxygène) afin de favoriser la dégradation des polluants par les micro-organismes. Cette technique est actuellement utilisée sur un grand nombre de sites contaminés par des hydrocarbures. La figure. I. 10 montre l'épuration biologique aérobie des eaux usées.

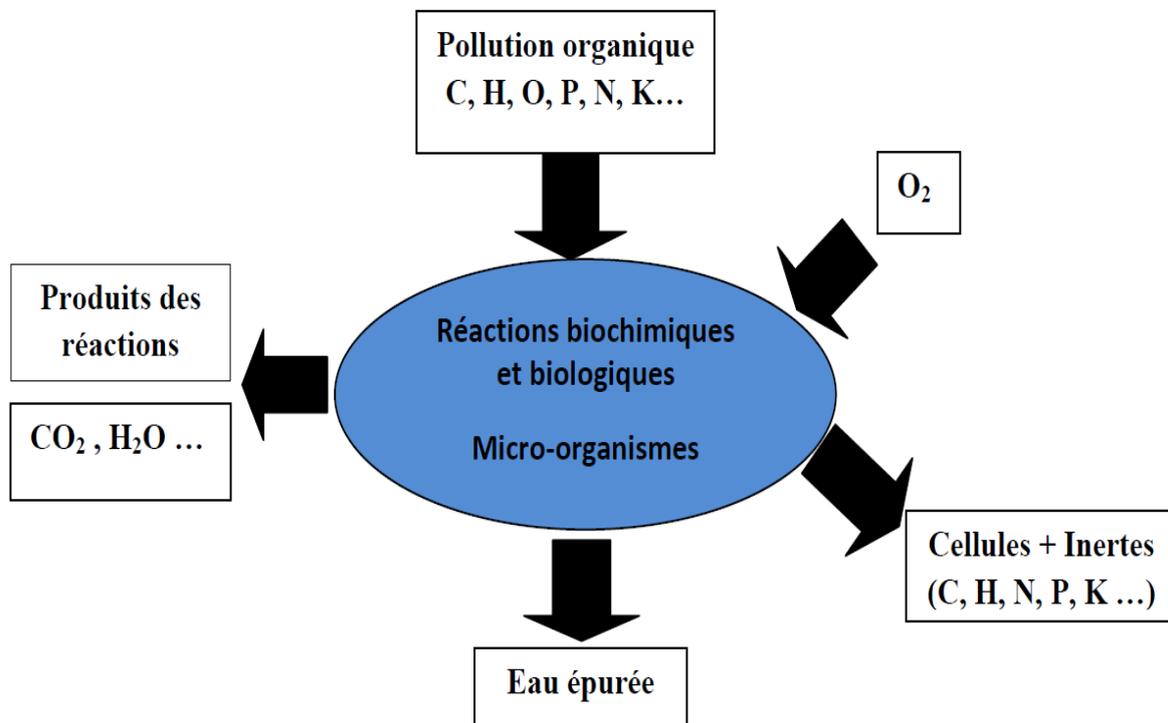


Figure. I. 10 : Epuration biologique aérobie.

### I.3.5.2.2. Traitement anaérobie

Les traitements anaérobies utilisent des bactéries qui fonctionnent en l'absence d'oxygène. Après la dégradation de la matière organique, on a la formation du méthane, du dioxyde de carbone et de l'eau. Le principe de ce traitement est basé sur l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrite, puis en nitrate par des bactéries nitrifiantes. Ces bactéries sont autotrophes c'est-à-dire elles fixent elles-mêmes le carbone nécessaire à leur croissance dans  $\text{CO}_2$  qui se trouve dans l'eau.

## CHAPITRE II

## MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous présenterons le protocole expérimental utilisé pour la dégradation d'un polluant organique par un adsorbant argileux et les techniques de mesure, d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail

## II.1. L'adsorbant (argile)

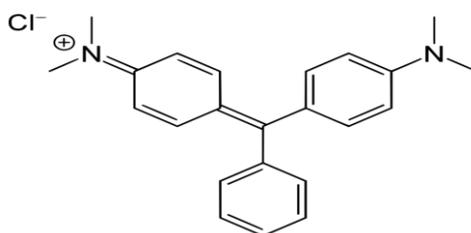
L'adsorbant utilisé dans cette étude est une terre décolorante naturelle. Elle nous a été fournie par l'unité de raffinage des huiles alimentaires de Bejaia Labelle-COGB (Algérie). Cette argile est d'origine Espagnole. Elle a été importé d'Espagne par l'entreprise COGB – Labelle afin de l'appliquer dans la décoloration des huiles alimentaire produites par cette entreprise. La composition chimique de cette terre décolorante selon la fiche technique de l'entreprise est présentée dans le [tableau II.1](#). La perte au feu à 1000 °C de ce matériau est de 8,5 %.

**Tableau II.1** : Composition chimique de la terre décolorante.

Composant de l'argile	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
% en masse	53,5	30,5	4	1	0,7	1,5	0,3

## II.2. L'adsorbat (le vert de malachite)

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique. Son nom provient du nom d'un carbonate minéral : la malachite. Ce colorant est utilisé comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution. Il est également employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes. Les principales propriétés de ce colorant sont résumées dans le [tableau II.2](#), et sa structure chimique est donnée dans la figure suivante :



**Figure II.1** : Structure chimique du vert de malachite.

Tableau II. 2 : Caractéristiques du colorant vert de malachite.

Colorant	Nom IUPAC	Formule brute	Molécularité (g/mol)	$\lambda_{max}$ (nm)	CI	CAS	Etat
Vert de malachite	4-[(4-diméthylaminophényl) - phényl-méthyl] - N, N-diméthyl-aniline	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub>	364,91	618	42000	569-64-2	Solide

CI : Index de couleur

CAS : Service abstrait chimique

### II.3. Techniques de caractérisation et de mesure

Afin de connaître les propriétés d'argile et d'élucider les mécanismes d'interaction adsorbant/adsorbat, une caractérisation physico-chimique la plus fine possible est nécessaire. C'est l'objectif principal de ce chapitre.

#### II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl)

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X

n : ordre de réflexion (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode  $2\theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  (Å). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl) [63]. La structure de l'argile est déterminée par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre de type INEL, en utilisant la raie  $k_{\alpha}$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ .

### II.3. 2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [64]. Le spectre infrarouge de l'adsorbant a été réalisé à l'aide d'un spectromètre Cary 630 FTIR, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.3. 3. Mesures texturales (Méthode BET)

La surface spécifique, le volume poreux total, la surface et le volume microporeux de l'adsorbant ont été déterminés par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à tracer l'isotherme d'adsorption d'un gaz (azote ou krypton) [65] à une température voisine de son point d'ébullition. Autrement dit, c'est la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface dont on cherche à déterminer l'aire spécifique. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée des matériaux, en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules de gaz [66]. Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses :

- La surface est homogène, tous les sites possèdent la même énergie. Une molécule adsorbée par un site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celle qui s'en désorbent [67].

L'énergie d'adsorption d'une molécule sur la surface est différente de celle d'une molécule située sur la deuxième couche [67]. L'équation qui découle de cette théorie (équation B.E.T) est la suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

Où :

$V_{ads}$  : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression  $P$ .

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience.

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.

C : constante caractéristique du système gaz-solide avec  $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$

$E_1$ : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

$E_L$ : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0,05 et 0,35) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide) [68]. D'après la relation II.2, on reporte graphiquement les valeurs de  $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ .

On obtient une droite du type  $y = \alpha \cdot x + \beta$ , avec  $\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$  et  $\beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$ .

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite on peut déterminer les valeurs de

$V_m$  et C ( $V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$  et  $C = \frac{1}{\beta \cdot V_m}$ ).

Connaissant  $V_m$  on peut alors déterminer la surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ) avec la relation II.3 :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$S_{BET}$  : surface spécifique du solide.

$\sigma$  : surface occupée par une molécule de vapeur (pour l'azote à 77 K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$ ).

$V_M$  : Volume molaire de l'azote (22,4 L/mol) ;

N : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

Par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m \quad (\text{II.4})$$

La caractérisation texturale a été réalisée à l'aide des isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K par un appareil volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics).

#### II.3. 4. Analyse par Spectroscopie UV-visible

L'analyse spectrophotométrie UV-visible est fondée sur l'étude du changement d'adsorption de la lumière par le milieu (solution) en fonction de la variation de la concentration de l'élément.

Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU 1800 UV piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances avec des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique. L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de l'équation de Beer Lambert :

$$A = \epsilon lc = -\log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique (sans dimension)

$I_0$  : Intensité du faisceau incident,

I : Intensité du faisceau émergent de la solution,

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm),

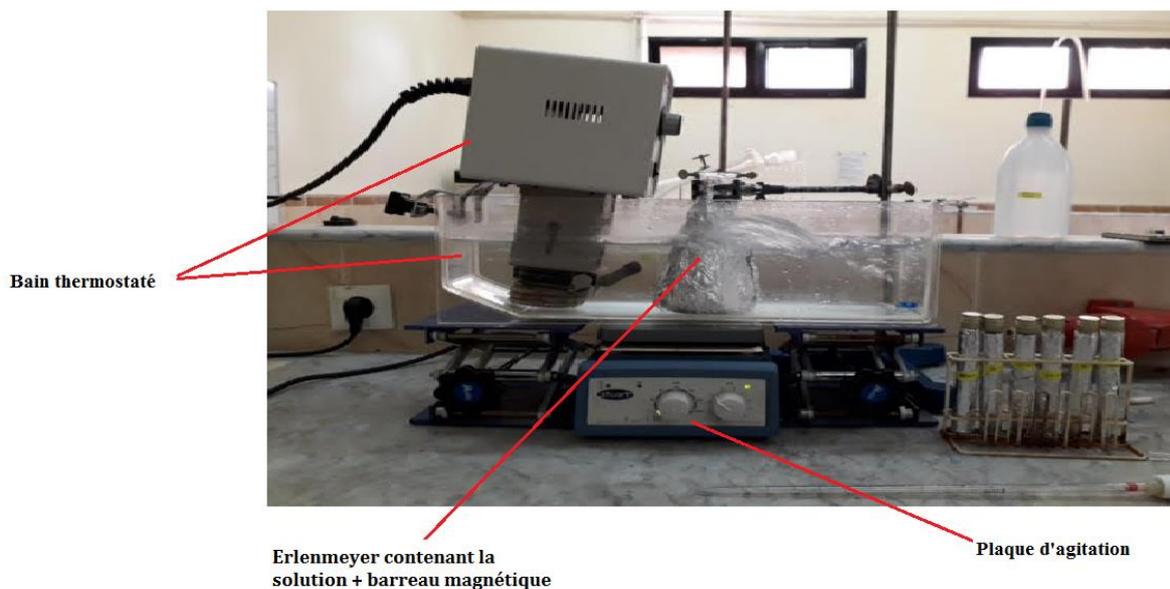
l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm),

C : Concentration de la solution à analyser (mol/l).

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) correspondant au maximum d'absorption du vert malachite. Cette dernière a été déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant. Les résultats des concentrations résiduelles du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

#### II.4. Le protocole expérimental

Tous les essais d'adsorption, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisés dans un réacteur batch agité (figure II. 2). Une masse de 0,1 g d'adsorbant (argile) est introduite dans un erlenmeyer à laquelle est ajoutée 100 ml d'une solution contenant le colorant à la concentration désirée  $C_i$  (mg/l) portée auparavant à des valeurs de température désirées (dans un bain thermostaté). Le mélange est soumis à une agitation magnétique à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition du colorant. Après un temps d'agitation donné, les échantillons sont centrifugés et la concentration résiduelle de l'échantillon est suivie par spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde maximale de 618 nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.



**Figure. II. 2 :** Dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

### II.5. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant  $t$ ,  $q_t$  (mg/g) est calculée à partir de la relation :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$C_i$  : concentration initiale du colorant (mg/l).

$C_t$  : concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/l).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

$V$  : volume de la solution (ml).

Pour le taux d'élimination, il est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant  $t$  fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse :

$$\% \text{ élimination} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

## CHAPITRE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus au cours de notre étude à savoir :

- Les résultats de caractérisation par différentes techniques de l'argile utilisée.
- Les résultats expérimentaux d'adsorption du vert de malachite sur l'argile, la modélisation de l'isotherme d'adsorption ainsi qu'une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption.

### III.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile

#### III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les différentes phases minéralogiques qui constituent l'argile étudiée ont été caractérisées par Diffraction des Rayons X sur un diffractomètre de poudre de type INEL. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la [figure. III.1](#).

L'identification des différentes phases qui constituent notre argile a été effectuée sur la base des informations données sur la fiche technique du produit et sur les travaux de la littérature. D'après la fiche technique donnée par l'entreprise, cette argile interstratifiée est de type kérolite-stévensite. Les principales phases cristallines présentes sur le diffractogramme sont données sur la [figure. III.1](#).

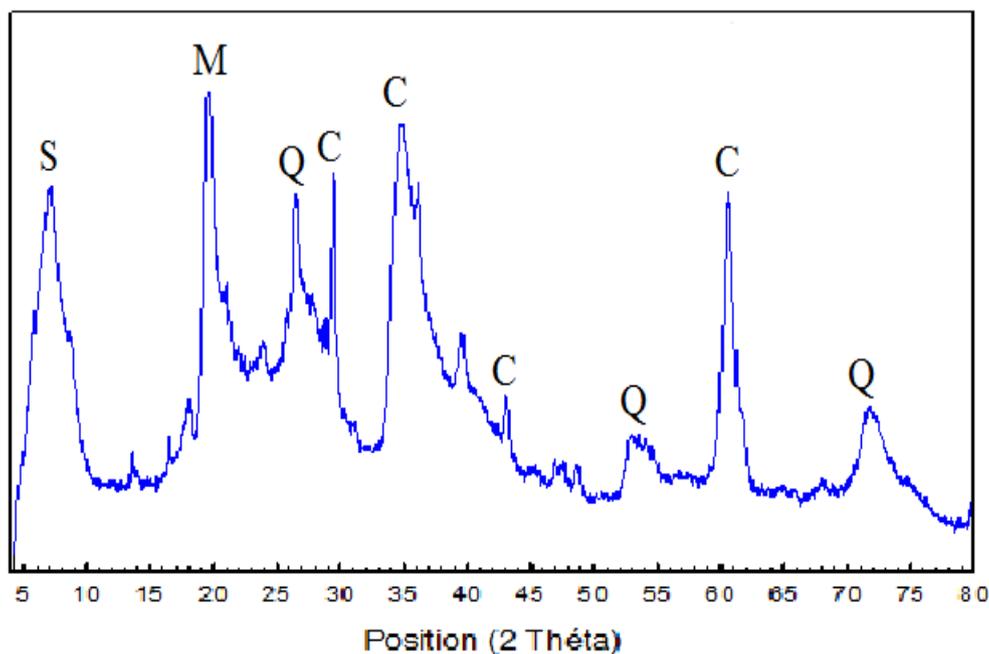


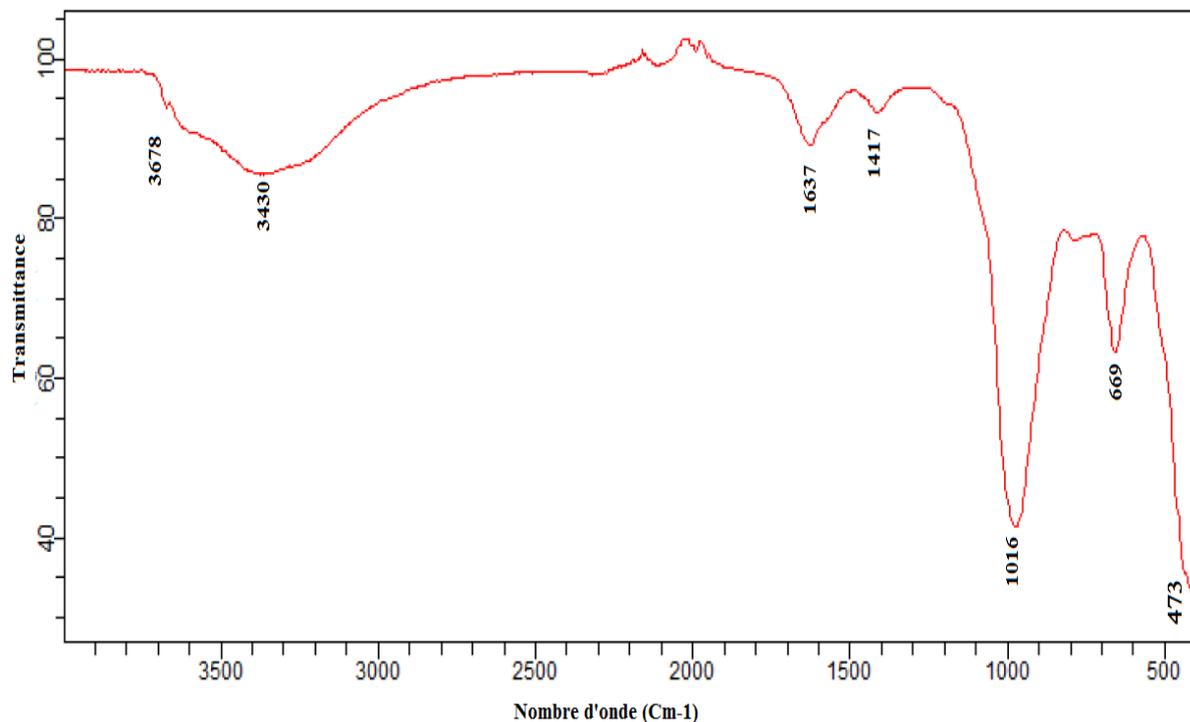
Figure III.1 : Spectre DRX de la kérolite-stévensite.

- Le pic à  $2\theta = 6.8^\circ$  indique la présence de la sépiolite (S) qui appartient à la famille des minéraux argileux fibreux trioctaédriques.
- Le pic à  $19.74^\circ$  est caractéristique de la montmorillonite (M)
- Les pics situés à  $2\theta = 29.4^\circ$  ;  $36^\circ$ ,  $43.1^\circ$  et  $61.38^\circ$  caractéristiques de la calcite (C)
- Les pics situés à  $2\theta = 26.6^\circ$ ,  $54.78^\circ$  et  $71.9^\circ$  révèlent la présence du quartz (Q)

La fraction argileuse de notre matériau est largement dominée par une grande proportion de la kérolite-stévensite.

### III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre d'analyse infrarouge a été réalisé en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Cary 630 FTIR. Le domaine de nombre d'onde balayé s'étend de  $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse a été faite directement sur la poudre argileuse. Le spectre d'analyse infrarouge enregistré est représenté sur la [figure III.2](#) ci-dessous.



**Figure III.2 :** Spectres IRTF de l'argile.

L'examen du spectre infrarouge a fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

- La bande située à  $3678\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations octaédriques Mg ( $\text{Mg}_3\text{OH}$  stretching) [69].

Ce pic confirme le caractère trioctaédrique des différents minéraux argileux constituant l'argile (la kérolite, la stévensite et la sépiolite).

- Les bandes de vibration à  $3430\text{ cm}^{-1}$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets.
- La bande intense située  $1016\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements Si-O des sites Q.
- La bande à  $669\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de flexion des groupements OH
- La bande situées à  $473\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Mg [66, 70, 71]. Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX.

La bande à  $1417\text{ cm}^{-1}$  est due à la présence d'une petite quantité de calcite dans le mélange.

### III.1.3. Propriétés texturales

Les mesures texturales de l'adsorbant ont été réalisées à partir de l'isotherme d'adsorption à l'azote à 77 K (figure III.3) qui a été obtenue à l'aide d'un banc volumétrique (ASAP 2020, Micromeritics). Ces résultats ont été relevés dans la littérature [72]. L'isotherme d'adsorption et de désorption est obtenue par l'introduction continue de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous pression atmosphérique. On détermine alors la quantité de gaz adsorbée ou désorbée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme obtenue permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans la partie II.

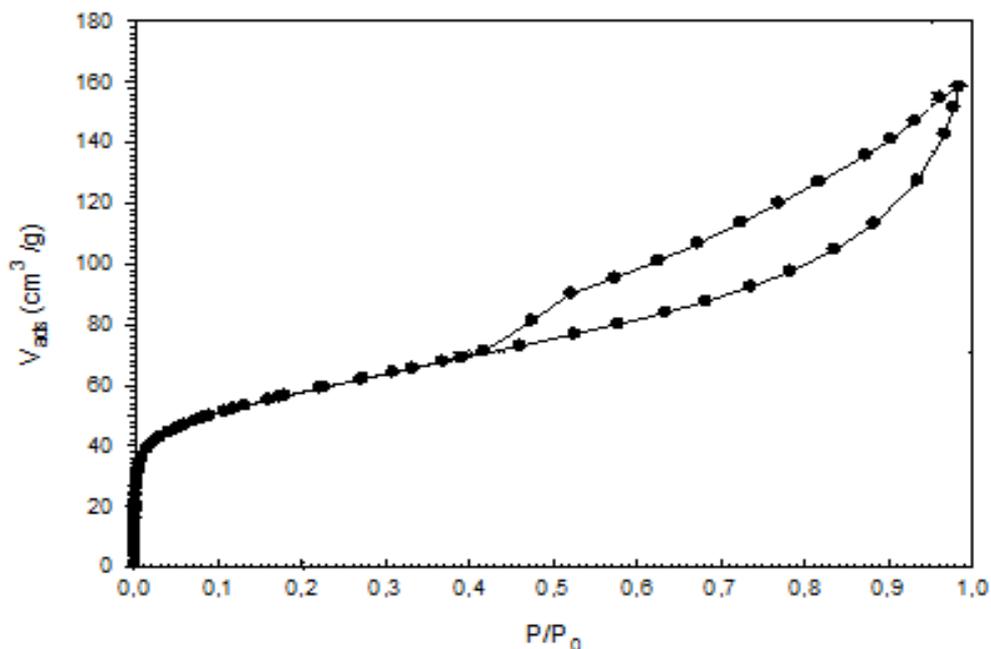


Figure. III. 3 : Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K par l'argile.

La figure III. 3 montre que l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote sur l'argile est du type IV avec une hystérésis de type H3 selon la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux qui contiennent des micropores. La forme de la boucle d'hystérésis (type H3) peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente [73]. Les propriétés texturales (surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ), volume spécifique microporeux ( $V_{mic}$ ), surface spécifique externe ( $S_{ext}$ ), surface spécifique microporeuse ( $S_{mic}$ ) et la surface spécifique totale ( $S_{Tot}$ ) de l'argile ont été déterminées par l'application des différentes expressions mathématiques (BET, modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R), méthode  $\alpha S$ ). Les propriétés poreuses de l'argile sont données dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Propriétés structurales de l'argile.

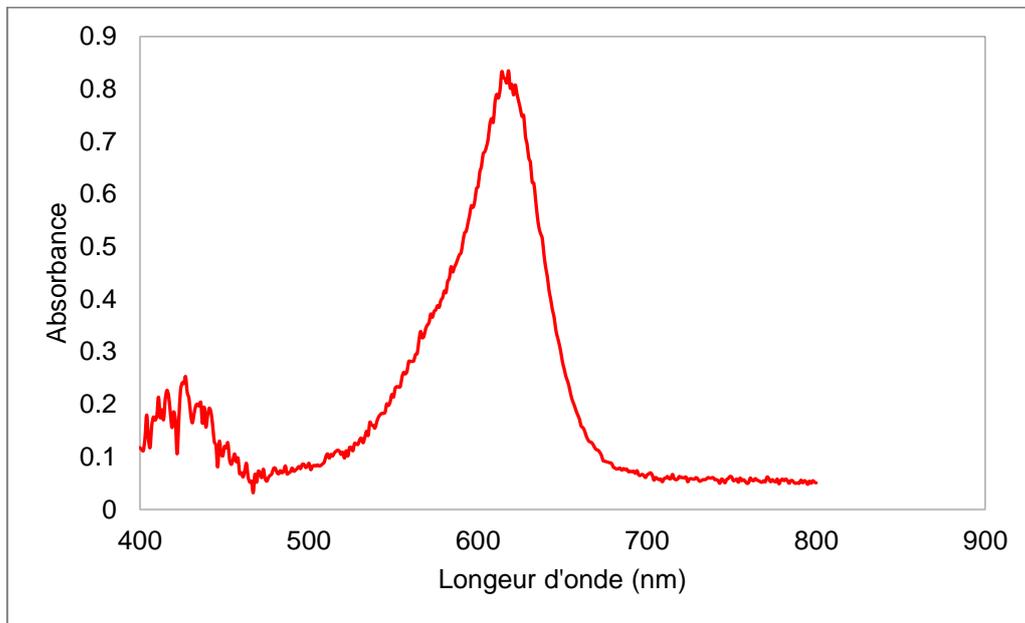
$V_{Tot}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{ext}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{mic}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S_{Tot}$ ( $m^2 g^{-1}$ )
0,25	0,05	207	139	49	188

### III. 2. Résultats d'adsorption du vert de malachite

Cette partie concerne l'étude expérimentale de l'élimination du colorant vert de malachite par l'adsorbant argileux. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de certains paramètres sur la quantité du colorant adsorbée par l'argile. Dans un deuxième temps, nous étudierons la cinétique d'adsorption du colorant par l'adsorbant, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique.

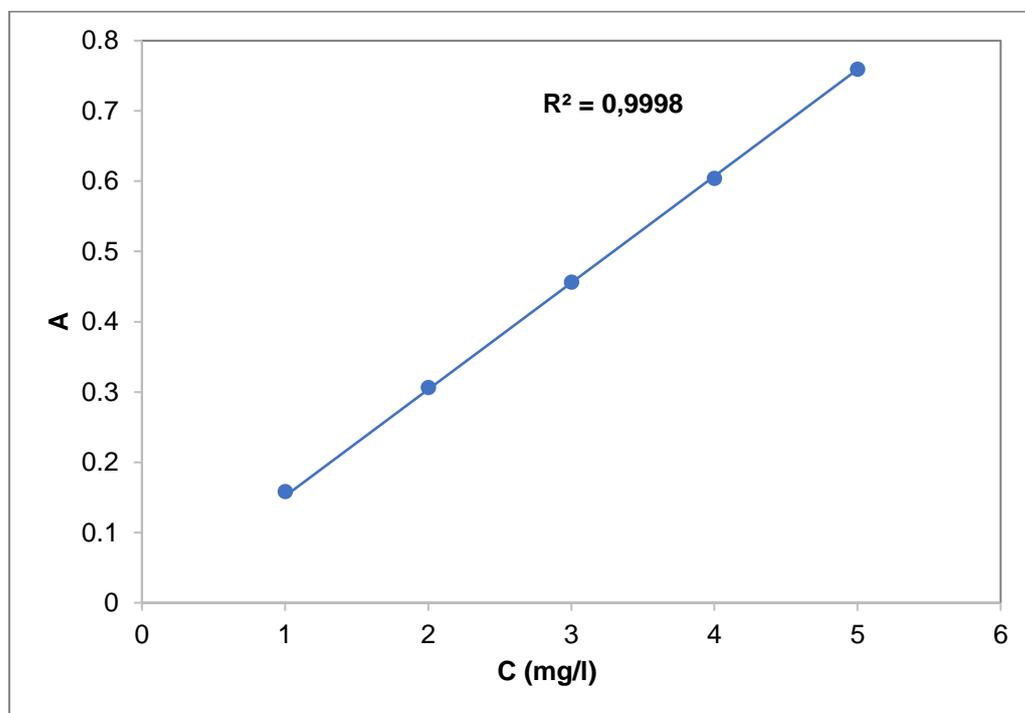
#### III.2.1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur le phénomène l'adsorption

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de certains paramètres (le temps de contact, la concentration de l'adsorbat, le pH de la solution, la vitesse d'agitation, la température du milieu réactionnel et la masse de l'adsorbant) sur la quantité du colorant adsorbée. Nous nous intéresserons également à la cinétique d'adsorption, ainsi qu'à la modélisation des isothermes d'adsorption du vert de malachite sur l'argile. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde  $\lambda_{max} = 618$  nm, qui correspond à la longueur d'onde maximale du colorant, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm (figure III.4).



**Figure. III.4 :** Détermination de la longueur d'onde maximale du vert de malachite.

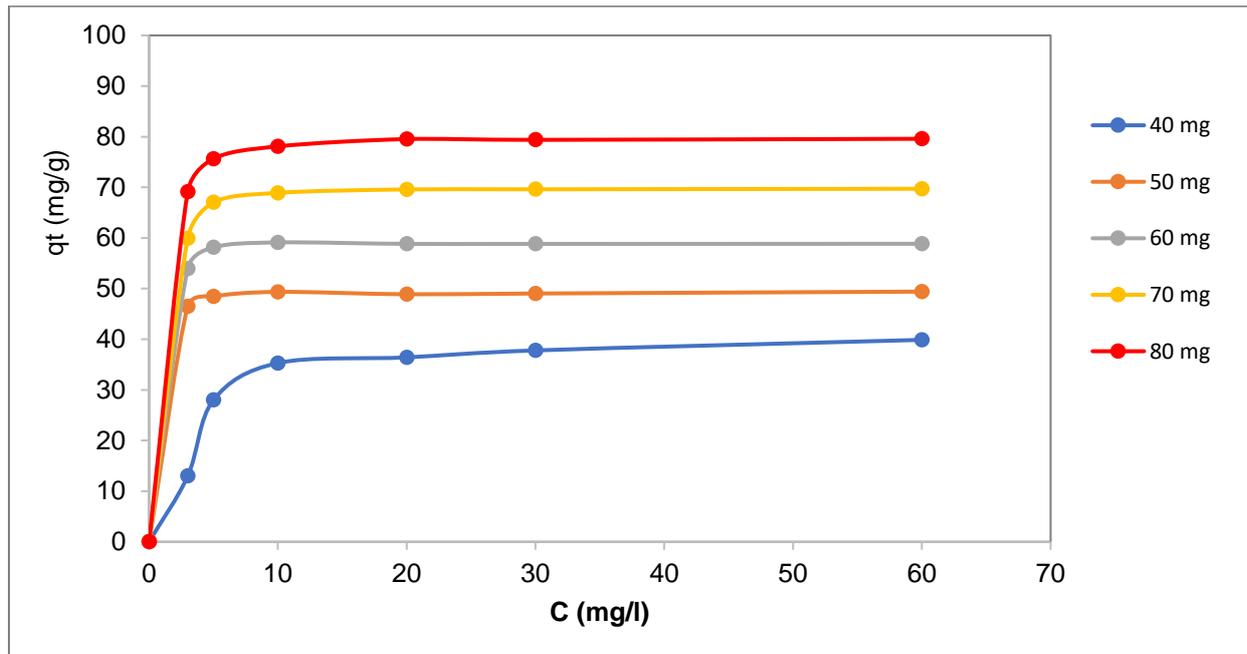
Les résultats de concentration résiduelle du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage (figure III.5). Elle a été établie par l'analyse des solutions de colorant à différentes concentrations (de 1 à 5 mg.l<sup>-1</sup>) par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max} = 618$  nm). Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage.



**Figure. III.5 :** Courbe d'étalonnage du vert de malachite.

### III.2.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par l'adsorbant comme premier paramètre est dans le but de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorant qui varient de 40 à 80 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la [figure III.6](#), qui montre l'évolution de la quantité du colorant adsorbée  $q_t$  (mg/g) sur l'argile en fonction du temps de contact  $t$  (min).

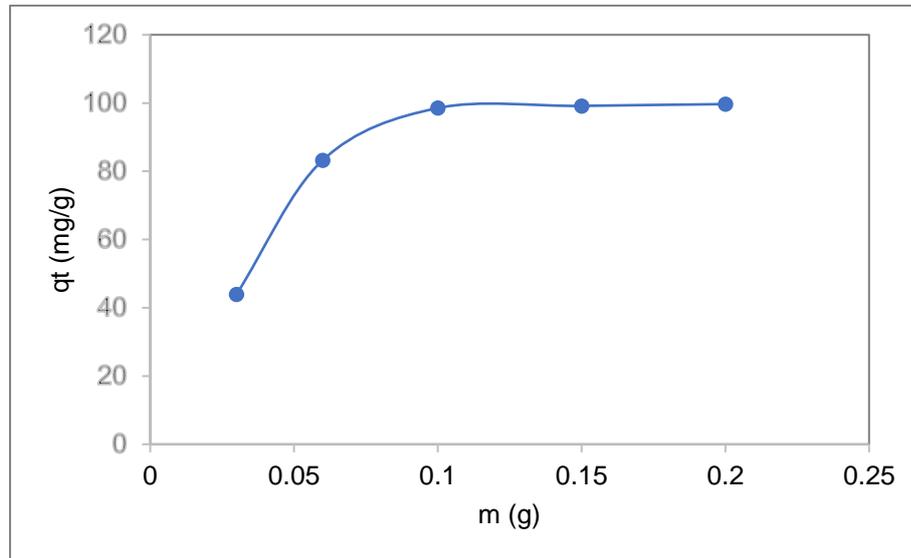


**Figure. III.6 :** Evaluation de la quantité de colorant adsorbée en fonction du temps de contact (pH = 8,  $m = 0,1$  g,  $w = 300$  tr/min et  $T = 25$  °C)

L'analyse de la courbe montre que la vitesse d'adsorption du colorant par l'argile évolue rapidement pendant les 10 premières minutes, puis se stabilise. La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début de processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption après 10 minutes peut être expliquée par l'apparition des forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbées par le matériau et celles qui se trouvent en solution [59]. La [figure III.6](#) montre également que pour les conditions expérimentales choisies, la quantité du colorant adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Le temps d'équilibre est atteint après 10 minutes. Par conséquent, le temps de contact optimal de l'adsorption est de 10 minutes. Pour cette raison, nous fixons le temps de contact à 30 minutes pour le reste de nos expériences.

### III.2.1.2. Influence de la masse d'adsorbant

L'influence de la dose d'adsorbant sur la quantité de colorant adsorbée, a été étudiée par la mise en contact de la solution de colorant à une concentration initiale de 100 mg/l avec des masses d'adsorbant qui varie de 0,03 à 0,2 g. Les résultats obtenus sont tracés sur la [figure III.7](#), qui représentent la quantité de colorant adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant.

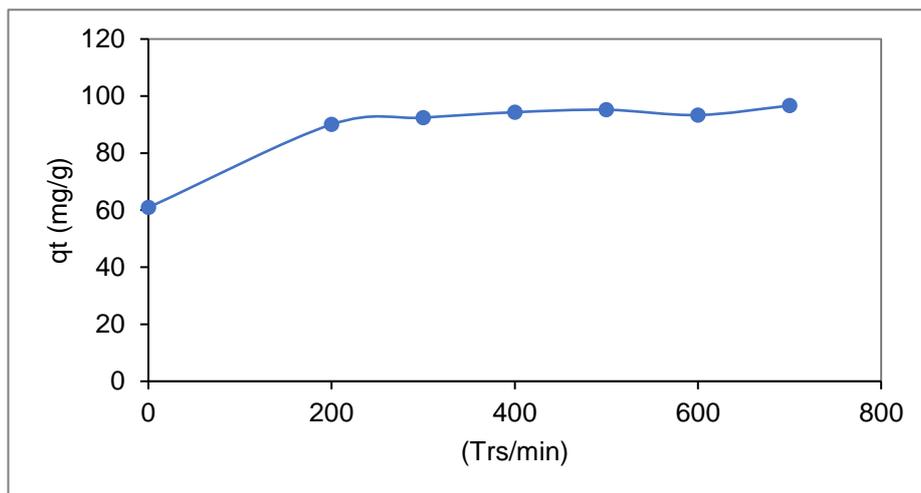


**Figure III.7 :** Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du colorant  
( $C_i = 100$  mg/l,  $w = 300$  trs/min,  $\text{pH} = 8$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 30$  min)

L'analyse de cette figure montre que la quantité du colorant fixée sur l'adsorbant augmente en fonction de la masse de ce dernier, puis elle se stabilise après une masse de 0,1g. L'augmentation de la quantité du colorant éliminée  $q_t$  en fonction de la masse d'adsorbant est due à l'augmentation de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites d'adsorption [74].

### III.2.1.3. Influence de la vitesse d'agitation

Afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption du vert de malachite, nous avons mis en contact 100 ml de solution de colorant (100 mg/l) avec 0,1 g d'argile à la température de 25 °C à différentes vitesses d'agitation allant de 0 à 700 trs/min. Les résultats obtenus sont regroupés dans la [figure III.8](#).



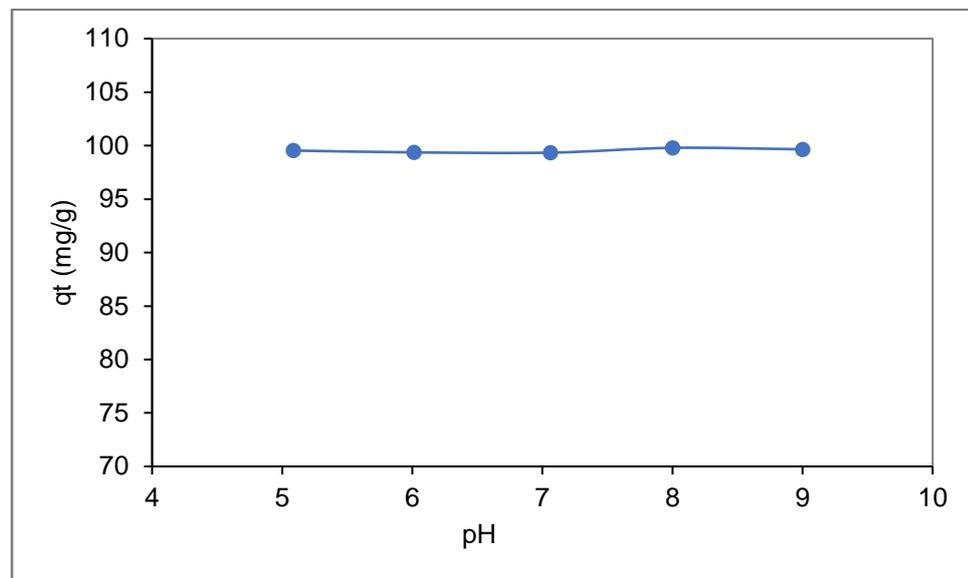
**Figure III.8 :** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant

( $C_i = 100$  mg/l,  $m = 0,1$  g,  $\text{pH} = 8$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 30$  min)

L'analyse de cette figure montre que la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur la quantité du colorant adsorbée. Toutefois, il est clair que la quantité du colorant adsorbée avec agitation (vitesses d'agitation allant de 200 à 700 trs/min) est plus importante à celle adsorbée sans agitation. Pour cela, il est préférable d'effectuer les tests d'adsorption avec agitation magnétique.

#### III.2.1.4. Influence du pH

L'étude de l'influence de pH sur l'adsorption du colorant vert de malachite sur l'argile a été effectuée par la mise en contact de 100 ml de la solution du colorant (100 mg/l) avec 0,1 g de l'adsorbant pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 9. Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1 N). L'effet de ce paramètre a été examiné. Les résultats obtenus sont présentés sur la [figure III.9](#).

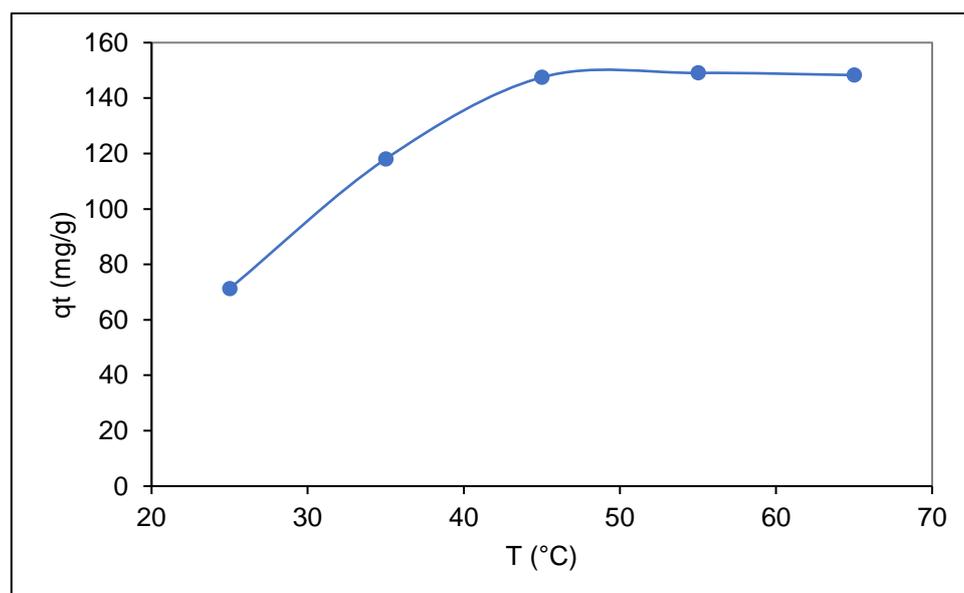


**Figure III.9 :** Influence du pH sur l'adsorption du colorant vert de malachite  
( $C_i = 100$  mg/l,  $m=0,1$ g,  $w = 300$  tr/min,  $T = 25$  °C et  $t = 30$  min)

L'analyse de ces résultats nous permet de constater que la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre reste insensible à la variation du pH.

#### III.2.1.5. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption du colorant vert de malachite sur l'argile a été réalisée par la mise en contact de 100 ml de solution de colorant (150 mg/l) avec une masse d'adsorbant de 0,1 g à cinq températures différentes (25, 35, 45, 55 et 65 °C). Les résultats obtenus sont regroupés sur la [figure III.10](#).



**Figure III.10 :** Influence de la température sur l'adsorption du colorant vert de malachite  
( $C_i = 150$  mg/l,  $m = 0,1$  g,  $w = 300$  tr/min,  $\text{pH} = 8$  et  $t = 30$  min)

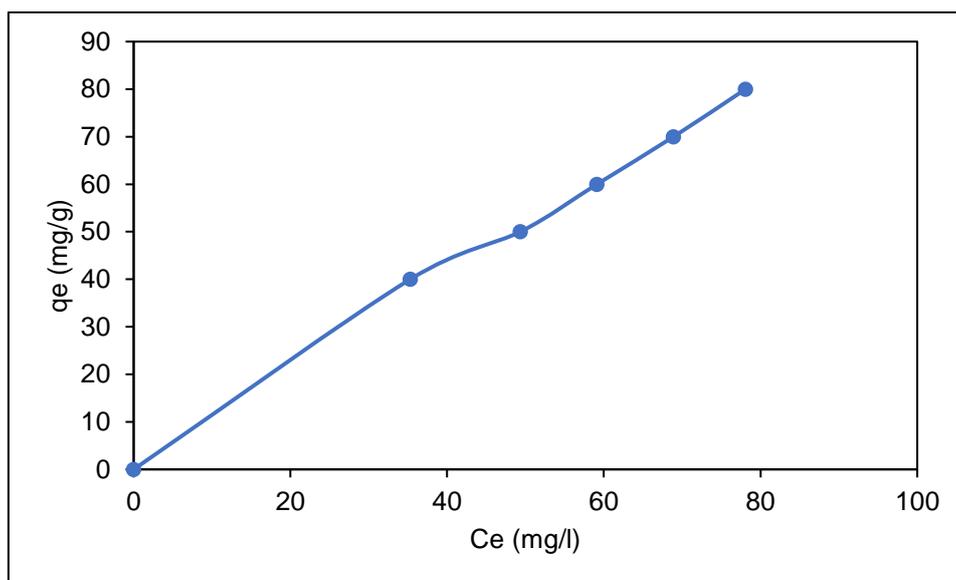
L'analyse des résultats de la [figure III.10](#) montre que la quantité du colorant adsorbée sur l'argile augmente avec l'augmentation de la température puis, reste stable au-delà d'une température de 45 °C. Le fait que la quantité du colorant adsorbée est favorisée par l'augmentation de la température indique que la mobilité des molécules du colorant augmente avec une élévation de la température. Il se peut également que la réaction entre les molécules du colorant et les groupes fonctionnels extérieurs de l'argile est augmentée par l'augmentation de la température [75]. Ces résultats peuvent également être expliqués par l'agrandissement de la taille des pores et/ou l'activation de la surface d'adsorbant aux températures élevées [76].

### III.2.2. Isotherme d'adsorption

Dans le but de compléter l'étude de l'adsorption du vert de malachite par l'argile, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante (25 °C). D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) sur un matériau en fonction de leur concentration en solution  $C_e$ .

#### III.2.2.1. Types d'isothermes d'adsorption

Pour définir le type d'isotherme d'adsorption qui correspond à l'adsorption du vert de malachite sur l'argile, nous avons représenté la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre ([figure III.11](#)). L'isotherme d'adsorption à température ambiante ainsi représentée sur la [figure III.11](#) est comparée aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al [42].



**Figure III.11** : Isotherme d'adsorption du vert de malachite sur l'argile.

La comparaison de l'isotherme d'adsorption du colorant sur l'argile (figure III.11) avec celles établies par Giles et al [42] montre que cette isotherme est de type L.

Ce type d'isotherme est obtenu lorsque l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [42].

### III.2.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du vert de malachite par l'argile peut être décrite en utilisant le modèle de Langmuir (figure III.12).

$$q_e = q_{max} \times \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.1})$$

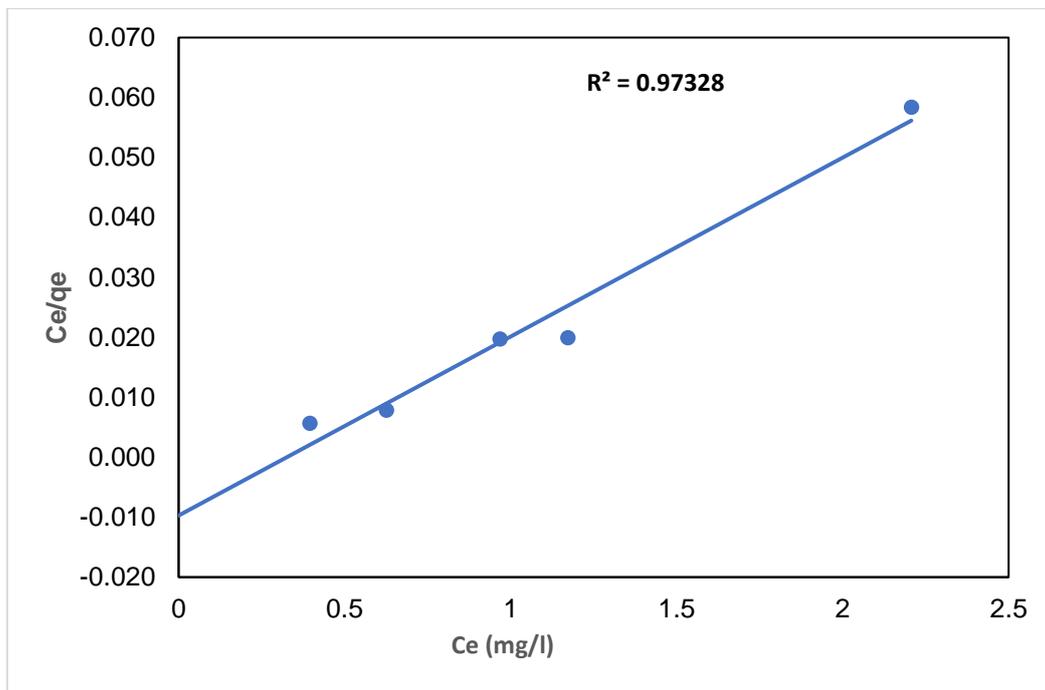
$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{max}$  : Quantité maximale adsorbable ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_L$  : Constante de Langmuir ( $\text{l.mg}^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ )

La figure III.12 montre la linéarisation des données expérimentales ( $C_e/q_e = f(C_e)$ ) obtenues lors de l'adsorption du vert de malachite par l'argile.



**Figure III.12** : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

( $m = 0,1 \text{ g}$ ,  $w = 300 \text{ tr/min}$ ,  $\text{pH} = 8$ ,  $t = 30 \text{ min}$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

La valeur de coefficient de corrélation obtenue à partir de l'expression de Langmuir est proche de 1. Elle met en évidence que l'adsorption du colorant obéit au modèle de Langmuir.

Ceci veut dire que l'adsorbant vérifie les hypothèses de Langmuir, à savoir :

- Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents.
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- L'adsorption se fait en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

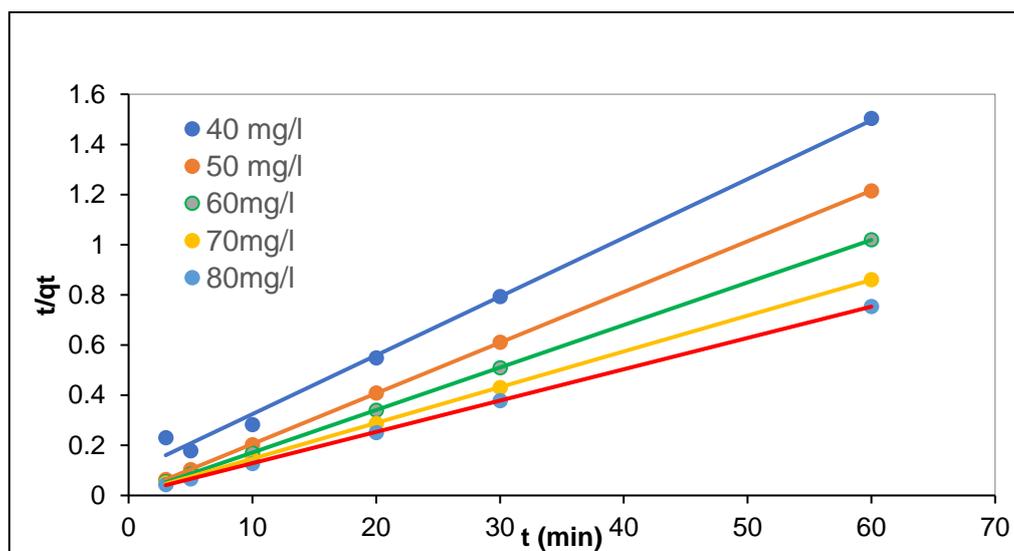
### III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données cinétiques obtenues pour le processus d'adsorption ont été analysées par le biais de trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire discutés précédemment dans le chapitre II.

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption par le modèle cinétique de premier ordre pour les différentes concentrations en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps n'a pas présentée une bonne linéarité. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre. Pour cela, la présentation s'est limitée au pseudo-second ordre et au modèle de diffusion intraparticulaire.

#### III.2.3.1. Modèle cinétique du second ordre

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant pour les différentes concentrations initiales à  $T = 25^\circ\text{C}$  par le modèle du pseudo-second ordre est définie par la linéarisation des courbes  $t/q_t$  en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont tracés sur la [figure III.13](#).



**Figure III.13 :** Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différentes concentrations à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

D'après ces résultats, le modèle pseudo-second ordre conduit à une très bonne linéarité avec des droites qui ne passe pas par l'origine. Les paramètres  $k_2$  et  $q_e$ , calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine de ces droites, et les coefficients de corrélations  $R^2$  sont regroupés dans le [tableau III.2](#).

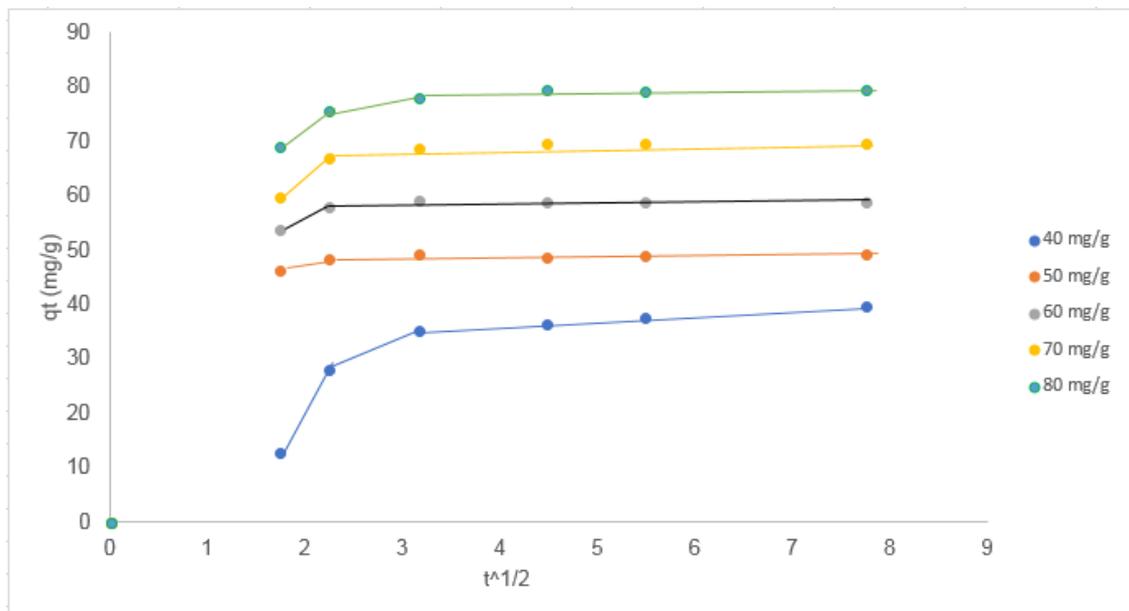
**Tableau III.2 :** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du vert de malachite sur l'argile.

Concentration (mg/l)	$k_2$ (g.mg.1.min <sup>-1</sup> )	$q_e$ calculée (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	$\Delta q_e$	$R^2$
40	$7,49 \cdot 10^{-3}$	38,46	37,79	0,67	0,993
50	$1,42 \cdot 10^{-1}$	47,62	49,03	1.41	0,999
60	$1,73 \cdot 10^{-1}$	58,14	58,82	0.68	0,999
70	$5,68 \cdot 10^{-2}$	67,29	69,60	0.31	0,999
80	$4,33 \cdot 10^{-2}$	78,19	79,37	1.18	0,999

L'analyse des résultats du [tableau III.2](#), montre que les coefficients de corrélation des droites  $t/q_t$  en fonction du temps sont supérieurs à 0,99. Les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre calculées à l'aide du modèle second ordre sont très proches des valeurs observées expérimentalement. Ces résultats suggèrent que le modèle second ordre se révèle le plus adapté pour décrire le phénomène d'adsorption du vert de malachite sur l'argile [\[77\]](#).

### III.2.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$ . Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont représentés sur la [figure III.14](#).



**Figure III.14 :** Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations à  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

La figure III.14 montre que les courbes présentent deux allures différentes. on remarque que la vitesse d'adsorption est rapide dans la première région pour les différentes concentrations ce qui indique que le colorant est transporté dans les macropores et les mésopores, après cette vitesse à ralentie, ce qui peut être expliqué par la diffusion lente des molécules du colorant dans les micropores. Par conséquent on peut conclure que l'adsorption du colorant par l'argile est contrôlée par le transfert de matière externe suivie de la diffusion intraparticulaire.

#### III.2.4. Etude thermodynamique de l'adsorption

L'objectif de cette étude est de déterminer les grandeurs thermodynamiques (l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libres) qui nous renseignent sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ), sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ) et de préciser le sens et la spontanéité du processus d'adsorption ( $\Delta G$ ).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution  $K_d$  qui est défini par la relation suivante : [78]

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est défini comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$\Delta H$  : L'enthalpie ;

$\Delta S$  : L'entropie.

La variation d'enthalpie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$  :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (\text{III.4})$$

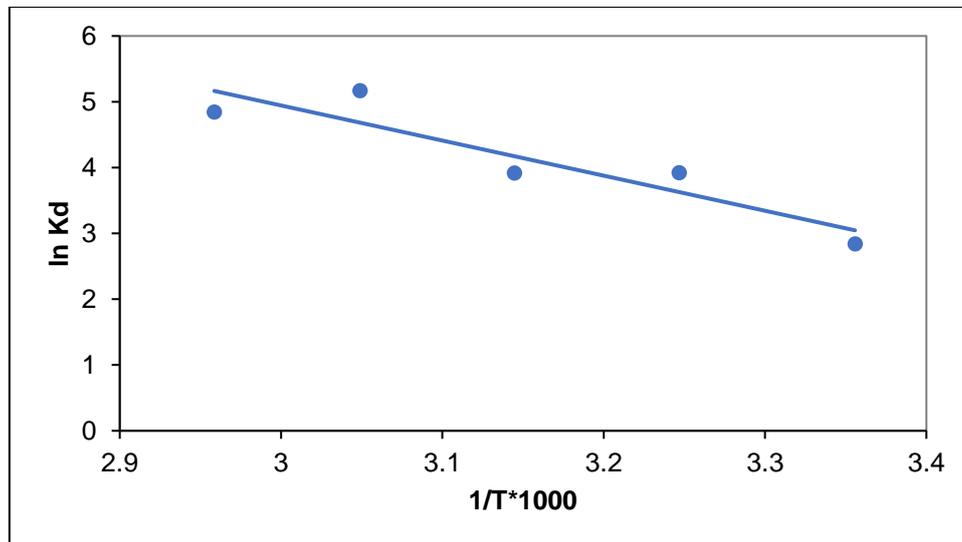
A l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent : 
$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{III.5})$$

D'autre part : 
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.6})$$

Par conséquent : 
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{III.7})$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.

Le tracé des résultats expérimentaux, à partir de l'équation Van't Hoff, pour l'adsorption du vert de malachite par l'argile, est représenté sur la [figure III.15](#).



**Figure III.15** : Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du vert de malachite sur l'argile

La représentation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  a donné lieu à une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), et l'ordonnée à l'origine la valeur d'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ). Ces deux valeurs permettent d'accéder à la valeur de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ).

Les résultats obtenus sont représentés dans le [tableau III.3](#).

**Tableau III.3** : Résultats de l'étude thermodynamique.

T(K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
298	44,35	170	-6,31
308			-8,01
318			-9,71
328			-11,41
338			-13,11

L'analyse des résultats du [tableau III.3](#), montre que le processus d'adsorption du vert de malachite sur l'argile est endothermique, et le processus d'adsorption se fait avec une réaction spontanée ( $\Delta G < 0$ ). En outre, la valeur légèrement positive de  $\Delta S^0$  indique une augmentation irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface argile solution pendant l'adsorption [\[59\]](#).

La valeur de  $\Delta H^\circ$  est légèrement supérieure à 40 kJ/mol. Par conséquent, le processus d'adsorption du colorant sur la l'argile est physique. On remarque aussi que,  $\Delta G^\circ$  diminue avec l'augmentation de la température indiquant que l'adsorption du colorant est favorisée par l'augmentation de la température [\[79 - 80\]](#).

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail est l'étude de la dégradation d'un composé organique (vert de malachite) contenu dans une solution aqueuse par un adsorbant argileux, ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques.

L'étude de l'adsorption a montré que l'argile a de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du vert de malachite. L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du vert de malachite par l'argile a été mise en évidence. Les résultats obtenus montrent que :

- Le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en colorant.
- La quantité du colorant fixée sur l'adsorbant augmente en fonction de la masse de ce dernier.
- La vitesse d'agitation de la suspension n'a pas d'influence sur la quantité du colorant adsorbée. Toutefois, l'étude a montré que l'adsorption est favorisée par l'agitation.
- L'adsorption du colorant par l'argile ne dépend pas du pH de la solution.
- L'effet de la température a une influence positive sur l'adsorption du vert de malachite.

La modélisation de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption du colorant par l'argile et que l'isotherme d'adsorption est de type L.

L'application du modèle cinétique a montré que le processus d'adsorption de la molécule du vert de malachite sur l'argile suit une cinétique de deuxième ordre. Les résultats de la modélisation ont mis en évidence que le transport des molécules est assuré essentiellement par diffusion moléculaire et probablement par le transfert de matière externe suivie de la diffusion intra-particulaire.

Enfin, l'étude thermodynamique de l'adsorption a révélé que le processus d'adsorption du vert de malachite sur l'argile est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) et que la fixation du colorant sur l'adsorbant est spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] A.M. Priti, P. Sanjay, J.M. Kamble, S.R. Sadhana. Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41. *Journal of Hazardous Materials*.160 (2008) 414-421.
- [2] S.H. Lin, R.S. Juang. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 90 (2009) 1336-1349.
- [3] F.A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Ashes, O. Hayajnesh. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution*. 107 (2000) 391-398.
- [4] X. Hu, F.L.Y. Lam, L.M. Cheung, K.F. Chania, X.S. Zhao, G.Q. Lu. Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide. *Catalysis Today*. 68 (2001) 129-133.
- [5] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo. Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth. *Journal of Colloid and Interface Science*. 289 (2005) 333-338.
- [6] C.H. Weng, C.Z. Tsai, S.H. Chua, Y.C. Sharma. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*. 54 (2007) 187–197.
- [7] M. Y. Djebri. Préparation de membranes chitosane/montmorillonite : application a la rétention du vert de malachite. Tlemcen 2013-2014.
- [8] L. E. S. Jabry, R. Moussa. Caractérisation physico-chimique d'argiles marocaines. *Journal de chimie physique*. 88 (1991) 2347-2353.
- [9] E. M. Essington. *Soil and water chemistry: an integrative approach*. CRC press (2004).
- [10] F. HUSSIN, M. K. AROUA, W. M. A. W. DAUD. Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal*. 170 (2011) 90 – 106.
- [11] F. BERGAYA, G. LAGALY. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Chapter 1 in *Handbook of Clay Science*. Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [12] S. CAILLERES, S. HENIN, M. RAUTUREAU. *Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques Tome I*. Edition Masson et INRA Paris (1982a).
- [13] A. Benchabane. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur, Strasbourg I (2006).
- [14] S. Paumier. Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile – eau pour des suspensions de smectites. Thèse de Doctorat, Université de poitiers (2007).
- [15] G. W. Brindley. Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clayminerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals* 14 (1966) 27-34.

- [16] D. Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique pétrologène. Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans (2007).
- [17] C. TOURNASSAT, I. C. BOURG, C. I. STEEFEL, F. BERGAYA. Surface Properties of Clay Minerals. Chapter 1 in Natural and Engineered Clay Barriers, 1<sup>st</sup> Edition, volume 6C (2015).
- [18] F. BRIGATTI M, E. GALAU, K.G. THENG B. Structures and mineralogy of clay minerals. Chapter 2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [19] H. Chamayou, J.P. Legros. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France (1989) 68-70.
- [20] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau. Minéralogie des argiles. Tome 1, Edition Masson (1982).
- [21] J. Mamy. Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. Thèse de Doctorat, Université Paris (1968).
- [22] J. Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2007).
- [23] L. J. MICHOT, F. VILLIÉRAS. Surface Area and Porosity. Chapter 2.10 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5B (2013).
- [24] P. T. Hang, G. W. Brindley. Methylene blue absorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities. Clays and Clay Minerals 18 (1970) 203-212.
- [25] J. Mering. Gonflement, dispersion et hydratation des argiles. Institut National de Recherche en Chimie Appliquée Paris 115-123.
- [26] H. Van damme, F. Bergaya, L. Gatineau. Contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés. Journal de Chimie Physique 84 (1987) 1075-1082.
- [27] P. KOMADEL, J. MADEJOVA. Acid Activation of Clay Minerals. Chapter 10.1 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [28] C. V. Jeans, G. Bergaya. Handbook of Clay Science. Geological Magazine (2008).
- [29] L. H. KALLAI. Thermally Modified Clay Minerals. Chapter 10.2 in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, volume 5A (2013).
- [30] L. L. PLUART, J. DUCHET, H. SAUTEREAU, J.F. GERARD. Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. The Journal of Adhesion 78 (2002) 645 – 662.

- [31] Z. ZHAO, T. TANG, Y. QIN, B. HUANG. Relationship between the continually expanded interlayer distance of layered silicates and excess intercalation of cationic surfactants. *Langmuir* 19 (2003) 9260 – 9265.
- [32] L. NAIDJA. Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par vois photochimique et par adsorption. Université Mentouri de Constantine. P.23-24, 2010.
- [33] M. Kustubha, D. Das, M. N. BISASOU. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by ZnCL<sub>2</sub> activation. *Chemical Engineering Journal*. 115(2005) 121-131.
- [34] S. Arris. Etude Expérimentale de L'élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption Sur Des Sous-produits. Thèse de Doctorat, Université de Constantine (2008).
- [35] H. Maiza. Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, Ingénieur d'état, Ecole National Supérieur Polytechnique (2009).
- [36] M. J. McGuire, I. H. Suffet. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. *Ann Arbor Science* (1981).
- [37] A. Boucif. Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuronet Metribuzine) sur un charbon actif en poudre. Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (2009).
- [38] M.O. Benabderrahmane. Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus). Ingénieur d'état, Ecole National Supérieure Polytechnique (2006).
- [39] I. Bounour. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Ingénieur d'état, Ecole National Supérieure Polytechnique (2009).
- [40] C. E. Chitour. Chimie physique des phénomènes de surface. OPU Alger (1979).
- [41] M. A. Slasli. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâte (2002).
- [42] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere* 58(8) (2005) 1049-1070.
- [43] P. Ribereau-Gavon. Les composés phénoliques des végétaux. Édition Dunod, Paris (1968).
- [44] C. Cavalier, M. Gibert, L. Vivien, P. Lamblin. Détermination des phénols dans les effluents aqueux. *Revue des Sciences de l'Eau*. 3 (1984) 19-28.
- [45] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse, M. Krimissa. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry* 22 (2007) 249-275.

- [46] F. Rouesac, A. Rouesac. Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes. Édition Dunod, Paris (2000).
- [47] A. Boivin. Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [48] A. REFFAS. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [49] R. Baccara, J. Bouzid, M. Feki, A. Montiel. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of hazardous Materials*; 162(2-3) (2009)1522-1529.
- [50] W. Rudzinski, A. William. Steele, G. Zgrablich. Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces. Publisher: Elsevier Science et Technology Books (1997).
- [51] I. Quinones, G. guichon. Derivation and application of a Jovanovic- Freundlich isotherm model for component-adsorption on heterogeneous surface. *Journal of colloid and Interface Science*. 62(1996) 206-216.
- [52] A. Abouzaid. Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [53] Y. S. Ho. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B136* (2006) 681–689.
- [54] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo. Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth. *Applied Clay Science* 29 (2005) 149– 154.
- [55] M. Iqbal. Textile dyes. Ministry of Science & Technology (Applied Chemistry) (2008).
- [56] L. Howard. Needles. Textile fibers, dyes, finishes, and processes. University of California, Davis Davis, California (Mars 1986).
- [57] K. Hunger. Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications. Edition: Wiley vch (2003).
- [58] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu. Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere* 55 (2004) 35-43.
- [59] L. Lian, L. Guo, C. Guo. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Cabentonite. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 126–131.
- [60] R. M. Christie. Colour Chemistry. the Royal Society of Chemistry (2001).

- [61] E. Zawlotzki Guivarch. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat, Université de Marne- LaVallée, (2004).
- [62] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali , M. Belhakem, A. Addou. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*. 99 (2008) 8441–8444.
- [63] S. Paumier. Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile- eau pour des suspensions de smectites. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2007).
- [64] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique. Edition Masson (1997).
- [65] C. Mansour. Spéciation des espèces soufrées dans les générateurs de vapeur des centrales nucléaires à réacteur à eau sous pression. Thèse de Doctorat, Université Paris VI (2007).
- [66] O. Bouras. Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : Synthèse et Caractérisation. Thèse doctorat, Université de limoges (2003).
- [67] S. Lautrette. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation : Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2004).
- [68] S. G. Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse doctorat, Université de Lyon (2004).
- [69] N. TAKAHASHI, M. TANAKA, T. SATOH, T. ENDO. Study of synthetic clay minerals. III. Synthesis and characterization of 2-dimensional talc. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 67 (1994) 2463 – 2467.
- [70] M. ÖNAL. Determination of some physicochemical properties of hexalamine reacted sodium bentonite. *Communications Faculty of Sciences University of Ankara Series B*. V. 48 (N°2) (2002) 1-12.
- [71] E. Eren. Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 235–244.
- [72] C. MEZITI. Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2016).
- [73] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*. (2003) 1050-1051.

- [74] B. H. Hameed. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 753-759.
- [75] E. Augustine. Ofomaja. Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal*. 126 (2007) 35-43.
- [76] A. S. Özcan, Ö. Gök, A. Özcan. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinolone - immobilized bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 499–509.
- [77] E. Eren. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 166 (2009) 88-93.
- [78] S. H. Lin, R. S. Juang. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. B92 (2002) 315-326.
- [79] C. H. Weng, C. Z. Tsai, S. H. Chua, Y. C. Sharma. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 187-197.
- [80] A. Elabed. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide sulfurique. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2007).

## **Résumé**

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but de tester une argile naturelle utilisée dans la raffinerie des huiles alimentaires pour éliminer le polluant organique, vert de malachite. Le matériau été caractérisé par la DRX, IRTF et la méthode BET. L'étude de la rétention du colorant est suivie par l'influence des paramètres expérimentaux tels que le temps de contact et la concentration initiale, la masse d adsorbant, la vitesse d agitation, le pH et la température de la solution. Les résultats obtenus montrent que cette argile est essentiellement de nature kérolite-stévenste. La cinétique et les isothermes d'adsorption, vis-à-vis du vert de malachite sont analysées par les méthodes théoriques, par ailleurs, les isothermes isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption du vert de malachite suit le modèle de Langmuir. Enfin, les résultats obtenus montrent l'intérêt de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux.

Mots clés: adsorption, kérolite-stévensite, vert de malachite, colorant.

## **Abstract**

The work carried out in this thesis aims to test a natural clay used in the refining of edible oils to eliminate the organic pollutant, malachite green. The material has been characterized by DRX, FTIR and the BET method. The study of dye retention is followed by the influence of experimental parameters such as contact time and initial concentration, adsorbent mass, stirring rate, pH and temperature of the solution. The results obtained show that this clay is essentially kerolite-stevensite. The adsorption kinetics and adsorption isotherms vis-à-vis the malachite green are analyzed by the theoretical methods. Moreover, the isothermal adsorption isotherms show that the adsorption of malachite green follows the Langmuir model. Finally, the results obtained show the interest of the use of the clays in the field of water depollution. Key words : adsorption, kerolite-stevenste, malachite green, dye.