

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA-BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



# Mémoire de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

**Élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse sur  
des argiles d'origine naturelle.**

Soutenu le :04/06/2015

Présenté par :

Fezzoua Souad  
Lalaoui Amel

Devant le Jury composé de :

**Président** : M.Berkani, Professeur, Université de Béjaïa

**Examinatrice** : T.Ikhlef, Maître assistante, Université de Béjaïa

**Examineur** : K.Moussaceb, MCA, Université de Béjaïa

**Rapporteur** : F.Boudrahem, MCA, Université de Béjaïa

**Rapporteur** : A.Soualah, Professeur, Université de Béjaïa

## *Remerciements*

Nous remercions tout d'abord le bon dieu, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons adresser nos sincères remerciements à **Mr.F.Boudrahem** et **Mr.A.Soualah** pour avoir accepté de nous encadrer. Nous les remercions vivement pour leurs entières disponibilités durant la réalisation de cette étude, leurs rigueurs et leurs conseils avisés.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants qui ont participé à notre formation tout au long de notre cursus.

On tient à adresser nos vifs remerciements à tous les membres du laboratoire minérale, ainsi que l'ensemble des techniciens et ingénieurs du département Génie des procédés, on tient aussi à remercier particulièrement **Mr.F.Boudrahem** qui nous a suivi pendant toute notre étude et nous a beaucoup aidé et appris énormément de choses.

Nous ne pouvons pas oublier de remercier tous les membres de nos familles pour leurs soutiens et leurs encouragements.

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

## **DEDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents que j'affectionne de toute mon âme, qui m'ont toujours encouragé et donner beaucoup de volonté.*

*Combien sacrés pour moi leurs précieux conseils, leurs soutiens moraux ont été pour moi la source de mon énergie et de ma persévérance à aller de l'avant.*

*A mes sœurs Akila et Dehbia*

*A mes frères Hamza et Sofiane*

*A mes nièces Ines, Iméne et Alya*

*A mon mari Achour qui a toujours été d'un soutien*

*A mes beaux parents*

*A mes belles sœurs*

*A mes beaux frères Samir et Boualem*

*A mes oncles Noureddine, Omar et Mahmoud a ma grand-mère Djohra*

*A mes tentes Nadia, spécialement tata Ghania*

*A mes amies (Taous, Zahra, Cilia, Djedjiga Sabrina, Louisa )*

*A tous mes camarades de la promotion Génie chimique 2015*

*Une spéciale dédicace à Mr.F.Boudrahem qui a été d'une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.*

*A mon binôme Amel qui m'a soutenu tout au long de notre travail*

**F.Souad**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, pour leur soutiens, leur encouragement, leurs sacrifices, eux qui m'ont guidé durant toutes mes années d'études vers le chemin de la réussite.*

*Les mots me manquent pour remercier à leurs justes valeurs mes chers grands parents qui m'ont accueillie durant toutes ses années*

*A celui qui partage ma vie, aziz qui a étai s mon soutien durant toute ces années*

*A mes frères et sœurs : Fayçal, Yacine, Imene, et mon petit ange cilouche*

*A ma grand mere a qui je souhaite une longue vie*

*A mes cousins et cousines surtout kenza, Nadjet, yasmine*

*A toutes ma famille mes tantes et ancles surtout selma et lamia*

*A mes amies: zahra, zohira, luisa et sabrina*

*A zakia et toute sa famille*

*Une spéciale dédicace à Mr.F.Boudrahem qui a été d'une aide précieuse pour la réalisation de ce travail*

*A mon binôme Souad qui m'a soutenue toute au long de notre travail*

*Et à toute la promotion 2015 de génie des procédés a qui je souhaite un bon parcours*

***L.AMEL***

## Liste des abréviations

---

### Liste des abréviations

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

$q_m$  : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté

$C_e$  : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre

$x$  : quantité de soluté adsorbé

$m$  : masse de l'adsorbant

$K_F$  : constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

$n$  : constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

$AR$  : constantes de Redlich-Peterson

$\beta$ : constantes de Redlich-Peterson

$K_1$  : constante de vitesse de pseudo-premier ordre

$K_2$  : constante de vitesse de pseudo-second ordre

$K_d$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

$K_{IP}$  : Coefficient de diffusion interne

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite

$D_m$  : Diamètre moyen des particules

$d_i$  : Diamètre moyen de chaque classe granulométrique

$P_i$  : Poids de chaque classe granulométrique

$m_1$  : masse du matériau

$m_2$  : masse de méthanol

$m_t$  : masse totale (matériau + méthanol).

$V_t$  : volume total du pycnomètre.

$\rho_m$  : masse volumique du méthanol.

$V_m$  : volume du méthanol utilisé.

$V_R$  : volume réel du matériau.

$pH_{PCZ}$  : pH de point de charge nulle

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Fig I.1.</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	P13
<b>Fig I.2.</b> Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat sur l'adsorption du bleu de méthylène, CV et RB sur les argiles organiques.....	P14
<b>FigI.3.</b> Effet de la concentration initiale en bleu de méthylène sur la quantité adsorbée.....	P15
<b>Fig.I.4.</b> Effet de la température sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé.....	P15
<b>FigI.6.</b> Effet de concentration en suspension sur la quantité des colorants adsorbés.....	P16
<b>FigI.7.</b> L'effet du pH sur le rendement d'adsorption de (CV) et de (BF).....	P17
<b>Fig.1.8.</b> Effet de la granulométrie des particules sur la quantité des colorants adsorbés. (a) Acide noire, (b) Violet basique.....	P18
<b>Fig.I.9.</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	P19

### Chapitre II

<b>Fig. II.1.</b> Schéma du dispositif de traitement chimique.....	P30
<b>Fig. II.2.</b> Structure chimique du colorant textile « bleu de méthylène».....	P36
<b>Figure II.3.</b> Dispositif expérimental.....	P37

### Chapitre III

<b>Fig.III.1.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile modifiée avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl et NaOH en fonction du temps.....	P41
<b>Fig.III.2.</b> Spectre infrarouge de l'argile de COGB.....	P42

---

<b>Fig.III.3.</b> Spectre infrarouge de l'argile de Meghnia.....	P42
<b>Fig.III.4.</b> Spectre infrarouge de l'argile de Mostaghanem.....	P42
<b>Fig.III.5.</b> Spectre infrarouge de l'argile de Semaoun.....	P42
<b>Fig.III.6</b> Diffractogramme de l'argile de Semaoun.....	P44
<b>Fig.III.7</b> Diffractogramme de l'argile de Semaoun modifiée.....	P45
<b>Fig.III.8</b> Diffractogramme de l'argile de COGB.....	P46
<b>Fig.III.9</b> Diffractogramme de l'argile de Meghnia .....	P46
<b>Fig.III.10</b> Diffractogramme de l'argile de Mostaghanem .....	P46
<b>Fig.III.11</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Semaoun à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.....	P48
<b>Fig.III.12</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par L'argile de COGB à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.....	P49
<b>Fig.III.13</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Meghnia à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.....	P49
<b>Fig.III.14</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par L'argile de Mostaganem à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.....	P50
<b>Fig.III.15.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par L'argile de Semaoun à différents pH en fonction du temps.....	P51
<b>Fig.III.16.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par L'argile de COGB à différents pH en fonction du temps.....	P52
<b>Fig.III.17.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par L'argile de Meghnia à différents pH en fonction du temps.....	P52
<b>Fig.III.18.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par L'argile de Mostaghanem à différents pH en fonction du temps.....	P53

---

<b>Fig.III.19.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Semaoun à différentes température en fonction du temps.....	P54
<b>Fig.III.20.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de COGB à différentes température en fonction du temps.....	P54
<b>Fig.III.21.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Meghnia à différentes température en fonction du temps.....	P55
<b>Fig.III.22.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Mostaghanem à différentes température en fonction du temps.....	P55
<b>Fig.III.23.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Semaoun à différentes température en fonction du temps.....	P57
<b>Fig.III.24.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de COGB à différentes température en fonction du temps.....	P57
<b>Fig.III.25.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Meghnia à différentes température en fonction du temps.....	P58
<b>Fig.III.26.</b> Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Mostaghanem à différentes température en fonction du temps.....	P58
<b>Fig. III.27.</b> Cinétique d'adsorption du second ordre « bleu de méthylène »pour l'argile de Semaoun.....	P61
<b>Fig. III.28.</b> Cinétique d'adsorption du second ordre « bleu de méthylène »pour l'argile de COGB.....	P62
<b>Fig. III.29.</b> Cinétique d'adsorption du second ordre « bleu de méthylène »pour l'argile de Meghnia.....	P62
<b>Fig. III.30.</b> Cinétique d'adsorption du second ordre « bleu de méthylène »pour l'argile de Mostaghanem.....	P63
<b>Fig.III. 31.</b> Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ pour l'argile de Semaoun . .....	P65



<b>Fig. III. 32.</b> Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ pour l'argile de COGB. ....	P66
<b>Fig. III. 33.</b> Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ pour l'argile de Meghnia.....	P66
<b>Fig. III. 34.</b> Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ pour l'argile de Mostaghanem.....	P67
<b>Fig. III.35.</b> Isothermes d'adsorption « l'argile de Semaoun ».....	P68
<b>Fig III.36.</b> Isothermes d'adsorption « l'argile de COGB ».....	P69
<b>Fig. III.37.</b> Isothermes d'adsorption « l'argile de Meghnia ».....	P69
<b>Fig.III.38.</b> Isothermes d'adsorption « l'argile de Mostaghanem ».....	P70
<b>Fig.III.39.</b> La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « argile de Semaoun ».....	P72
<b>Fig.III.40.</b> La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « argile de COGB ».....	P72
<b>Fig.III.41.</b> La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « argile de Meghnia ».....	P73
<b>Fig.III.42.</b> La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale « argile de Mostaghanem ».....	P73

**Liste des tableaux****Chapitre I**

<b>Tableau I .1.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	P6
<b>Tableau I.2 :</b> Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption.....	P12

**Chapitre II**

<b>Tableau II.1</b> Caractérisation physique des adsorbants.....	P35
--	-----

**Chapitre III**

<b>Tableau.III.1.</b> Bandes d'adsorption IR des argiles.....	P43
<b>Tableau III.2.</b> Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Semaoun).....	P45
<b>Tableau III.3.</b> Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de COGB).....	P46
<b>Tableau III.4.</b> Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Meghnia).....	P47
<b>Tableau III.5.</b> Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Mostaghanem).....	P47
<b>Tableau III.6:</b> Constantes calculées en utilisant une cinétique du premier ordre pour l'argile de Semaoun et COGB.....	P59
<b>Tableau III.7:</b> Constantes calculées en utilisant une cinétique du premier ordre pour l'argile de Meghnia et Mostaghanem.....	P60
<b>Tableau III.8.</b> Constantes calculées en utilisant une cinétique du second ordre pour l'argile de Semaoun et COGB.....	P63
<b>Tableau III.9.</b> Constantes calculées en utilisant une cinétique du second ordre pour l'argile de Meghnia et Mostaghanem.....	P64

<b>Tableau III.10.</b> Constantes calculées en utilisant le modèle intra particulaire « Bleu de méthylène » pour l'argile de Semaoun, COGB, Meghnia et Mostaghanem.....	P67
<b>Tableau.III.11 :</b> Equations des différents modèles testés.....	P70
<b>Tableau III.12.</b> Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, pour l'adsorption du colorant testé sur les argiles.....	P71

# SOMMAIRE

---

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Pollution de l'eau .....	3
I.1.1 La pollution naturelle .....	4
I.1.2 La pollution industrielle.....	4
I.2. Les colorants synthétiques .....	5
I.2.1. Généralités.....	5
I.2.2. Classification des colorants .....	6
a. Classification chimique.....	6
b. Classification tinctoriale.....	7
I.3. Les techniques de traitement des eaux .....	8
I.3.1. Les procédés hybrides .....	9
I.3.2. Les traitements thermiques.....	9
I.3.3. Les traitements biologiques.....	9
I.3.4 . Les traitements chimiques .....	9
I.3.5 . Les traitements physiques .....	10
I.4. Adsorption.....	10
I.4.1. Types d'adsorption .....	10
a. Adsorption chimique ou chimisorption.....	11
b. Adsorption physique ou physisorption .....	11
I.4.2. Applications de l'adsorption .....	11
I.4.3. Mécanisme d'adsorption.....	12
I.4.4. Facteurs influents sur l'adsorption des colorants textiles .....	13
a. Effet de temps de séjour .....	13
b. Effet de la concentration initiale du colorant.....	13

---

c. Effet de la température .....	14
d. Effet de la suspension.....	16
e. Effet de pH initial de la solution.....	16
f. Effet de la granulométrie des particules .....	17
I.4.5. Isothermes d'adsorption .....	18
I.4.6. Classification des isothermes d'adsorption.....	18
I.4.6.1. Classe L.....	19
I.4.6.2. Classe S.....	20
I.4.6.3. Classe H.....	20
I.4.6.4. Classe C.....	20
I.4.7. Modélisation de l'adsorption.....	20
I.4.7.1. Modèle de Freundlich.....	21
I.4.7.2. Modèle de Langmuir.....	21
I.4.8. Cinétiques d'adsorption.....	23
I.4.8.1. Modèle de pseudo – premier ordre .....	23
I.4.8.2. Modèle de pseudo –second ordre .....	24
I.4.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	25
I.5. La bentonite .....	25
I.5.1. Généralités sur la bentonite .....	25
I.5.2. Aperçu sur la bentonite.....	26
I.5.3. Propriétés de la bentonite .....	26
I.5.4. Application de la bentonite.....	27
I.5.5. Usage d'une bentonite modifiée.....	27
Purification de la bentonite.....	27

---

Activation de la bentonite.....	28
---------------------------------	----

## CHAPITRE II

### TRCHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Préparation des adsorbants.....	29
II.1.1 Matériaux adsorbants.....	29
➤ Concassage.....	29
➤ Broyage.....	29
➤ Tamisage.....	29
➤ Activation de la bentonite de Semaoun.....	30
II.2. Caractérisation chimique des adsorbants.....	31
II.2.1. La spectroscopie infrarouge.....	31
II.2.2. Détermination du pH charge point zéro (pH <sub>PZC</sub> ).....	31
II.3. Caractérisation physique des adsorbants .....	32
II.3.1. Masse volumique réelle .....	32
II.3.2 Masse volumique apparente.....	33
II.3.3 Volume poreux total .....	33
II.3.4 Porosité.....	33
II.3.5. Taux d'humidité .....	33
II.3.6 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	34
II .4 Protocole expérimental.....	35
II.4.1. Préparation des solutions.....	35
II.4.2 Procédure expérimental.....	36
II.4.3 Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible.....	37

**CHAPITRE III****RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1. Modification de l'argile de Semaoun par traitement chimique.....	40
III.1.1. Influence de la modification chimique sur l'adsorption du bleu de méthylène..	40
III.1.2. Caractérisation par Spectroscopie infra- rouge.....	41
III.1.3. Caractérisation par Diffraction des rayons X.....	44
III.2. Etude du processus d'adsorption.....	48
III.2.1. Mise en évidence des différents paramètres influant l'adsorption .....	48
III.2.1.1 Influence de la suspension sur la quantité de colorant adsorbée.....	48
III.2.1.2. Effet du pH de la solution sur la quantité de colorant adsorbée	
III.2.1.3 Effet de la température de la solution sur la quantité du colorant adsorbé.	54
III.2.1.4. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale sur la quantité de colorant adsorbée.....	57
III.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	60
III.3.1. Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre.....	60
III.3.2. Cinétique de second ordre.....	61
III.2.3. Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris.....	65
III.3. Isothermes d'adsorption .....	69
III.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	71
Conclusion générale.....	74
Références bibliographiques.....	76



CONCLUSION

### INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. En Algérie, ces activités, génératrices de pollution, couvrent les domaines suivants : l'agroalimentaire, l'extraction et la transformation du phosphate, la transformation du papier, les matériaux de construction, la production d'énergie et le textile.

C'est seulement avec la nouvelle prise de conscience écologique, qu'on se rend compte, qu'au-delà des bénéfices et intérêts économique, leur influence sur le milieu récepteur et l'environnement en général est loin d'être satisfaisante.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des polluants impliqués directement dans l'apparition d'un déséquilibre au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les composées chimiques d'origine industrielle (métaux lourds, hydrocarbures, phénol, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) peuvent être éliminés par différents procédés telles que l'oxydation ou l'adsorption sur des solides comme les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les noires de carbone. Le procédé de purification par adsorption est le plus utilisé dans l'industrie pour son efficacité, la facilité de son exécution.

Cette étude a pour centre d'intérêt principal la valorisation de certains types d'agiles algériennes très abondantes. Pour cela nous avons procédé à sa modification afin de l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination de bleu de méthylène dans une solution aqueuse.

Nous serons aussi intéressés à l'étude de quelques paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption comme : le temps de contact, la masse de l'adsorbant utilisé, le pH de la solution et la concentration de l'adsorbat. Le dernier objectif est de modéliser le phénomène et la cinétique d'adsorption en se basant sur les modèles théoriques proposés dans la littérature.

Le manuscrit comporte trois chapitres :

## INTRODUCTION GENERALE

---

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants, le phénomène de l'adsorption, les bentonites, et un aperçu sur quelques travaux de la littérature relatifs à l'adsorption des molécules organiques par le phénomène de l'adsorption.

Le second chapitre quant à lui est une présentation du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation et d'analyse.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats obtenus de la caractérisation des différents matériaux utilisés et les interprétations des expériences qui concernent la cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse.

Dans la conclusion, nous ferons le bilan des acquis de ce travail et nous en tracerons quelques perspectives.

# CHAPITRE I

---

**CHAPITRE I****ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Nous allons consacrer le premier chapitre de ce mémoire, à une synthèse bibliographique ou nous présenterons des généralités sur la pollution des eaux, les polluants, les techniques de traitement des eaux et le procédé d'adsorption.

**I.1. Pollution de l'eau :**

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [1]. Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par:

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [2].
- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [3]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [4].

- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de désorption ou de traitement [5].

Il existe deux types de pollution des eaux de surface : pollution naturelle et pollution industrielle.

### **I.1.1 La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic et le contact avec la matière organique peut par dégradation générer des substances humiques. Des irrptions volcaniques, peuvent aussi être à l'origine de pollutions [6].

### **I.1.2 La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [7].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),

- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. [8]

## **I.2. Les colorants synthétiques**

### **I.2.1. Généralités**

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques aujourd'hui compte plus de 10.000 colorants. Il a été donc nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom. Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore.

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons, situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochrome qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome.

De manière générale, un colorant est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène).

Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué. La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité de couleur décroissante dans le tableau suivant :

**Tableau I .1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes.

GROUPES CHROMOPHORES	GROUPES AUXOCHROMES
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyle (>c=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxy (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Donneurs d'électron (-CL)

### I.2.2. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### a) Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau 1.1).

##### 1) Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N.

Suivant le nombre de chromophores rencontre dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50 % de la production mondiale de colorants [10].

##### 2) Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

##### 3) Colorants de triphenylmethane

Les colorants triphenylméthanes constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont néanmoins conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leur coloration est intense.



#### **4) Colorants indigoides**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufre et oxygène du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

#### **5) Colorants phtalocyanines**

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé, parce que le plus stable, est la phtalocyanine de cuivre. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments.

#### **6) Colorants au soufre**

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Une forme réduite soluble du sulfure de sodium peut alors imprégner la fibre. La forme insoluble est ensuite régénérée par un courant d'air.

### **b) Classification tinctoriale**

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (Tableau I.1), qui détermine le type de la liaison colorant- substrat.

#### **1) Colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants: azoïques et anthraquinoniques.

#### **2) Colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels de composés organiques présentant des groupes amino ou imino, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

#### **3) Colorants de cuve**

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérives par réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

#### **4) Colorants a complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des colorants azoïques et anthraquinoniques, ce sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain, d'aluminium ou de fer . Ces sels sont appelés mordant. Un mordant est donc un sel métallique ou un acide avec lequel est traité, avant la teinture, la fibre à teindre.

#### **5) Colorants réactifs**

Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

#### **6) Colorants développés ou azoïques insolubles**

Ils se formes directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

### **I.3. Les techniques de traitement des eaux**

Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. Le terme << traitement d'eau >> englobe tout à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile.

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution.

Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques. Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série.

### **I.3.1. Les procédés hybrides**

Un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients.

### **I.3.2. Les traitements thermiques**

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération.

Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau.

Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises.

### **I.3.3. Les traitements biologiques**

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes. Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre.

Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques.

### **I.3.4. Les traitements chimiques**

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique : l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV ou des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité.

Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide)...

### **I.3.5. Les traitements physiques**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, et l'adsorption.

Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré.

## **I.4. Adsorption**

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [11].

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption [12].

L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et si la taille des grains de l'adsorbant est faible [11].

### **I.4.1. Types d'adsorption**

Quand une molécule s'approche d'une surface solide, elle peut se fixer de deux manières selon les forces intervenant entre la molécule de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La fixation de la molécule peut être de type physique ou chimique [11].

**a) Adsorption chimique ou chimisorption**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible puisqu'elle produit une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [12].

**b) Adsorption physique ou physisorption**

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol<sup>-1</sup> ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, elle peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches [11].

**I.4.2. Applications de l'adsorption**

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant. Le tableau I.2 donne les caractéristiques qui permettent de différencier les deux types d'adsorption [13].

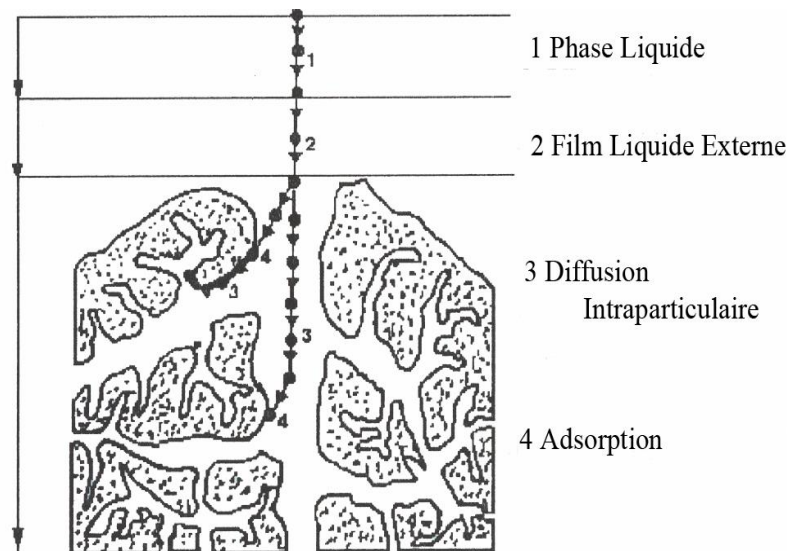
**Tableau I.2 :** Caractéristiques qui différencient les deux types d'adsorption [13].

<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de monocouche seulement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de monocouche ou de multicouches.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formation de liaisons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas d'échange d'électrons.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chaleur d'adsorption élevée.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chaleur d'adsorption basse.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Peut être lente et irréversible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rapide, réversible.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très spécifique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non spécifique.</li> </ul>

### I.4.3. Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (Figure I.1). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [12] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Fig I.1.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [12].

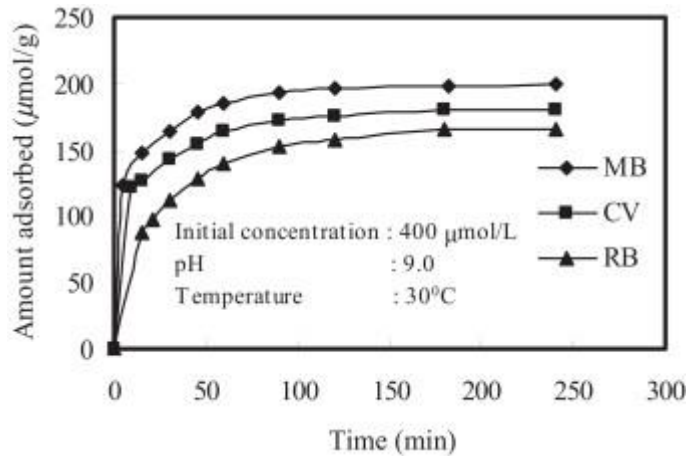
#### I.4.4. Facteurs influents sur l'adsorption des colorants textiles

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption en phase liquide. On distingue les facteurs suivants :

##### a) Effet de temps de séjour

Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant est un paramètre important dans le traitement des eaux chargées en polluants par le processus d'adsorption. L'établissement de l'équilibre dans une période courte signifie l'efficacité de l'adsorbant pour son usage dans le traitement des eaux résiduaires. Dans l'adsorption physique, la majeure partie du polluant est adsorbée dans un intervalle court de temps de contact. Cependant, l'adsorption chimique a besoin d'un plus long temps de contact pour l'établissement de l'équilibre. Anirudhan **et al.** [14] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur les argiles organiques en maintenant le pH de la solution à 9, la concentration de la suspension à  $400\mu\text{mol/L}$  et la température à  $30^\circ\text{C}$  (Fig. I.2). Les auteurs rapportent que la fixation du colorant testé est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface du matériau utilisé. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant

apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées. Des résultats semblables ont été rapportés par **Dogan et al.** [15] pour l'adsorption des colorants (bleu de méthylène, cristal violet, et du RB) en solutions aqueuses sur une sépiolite (argile).

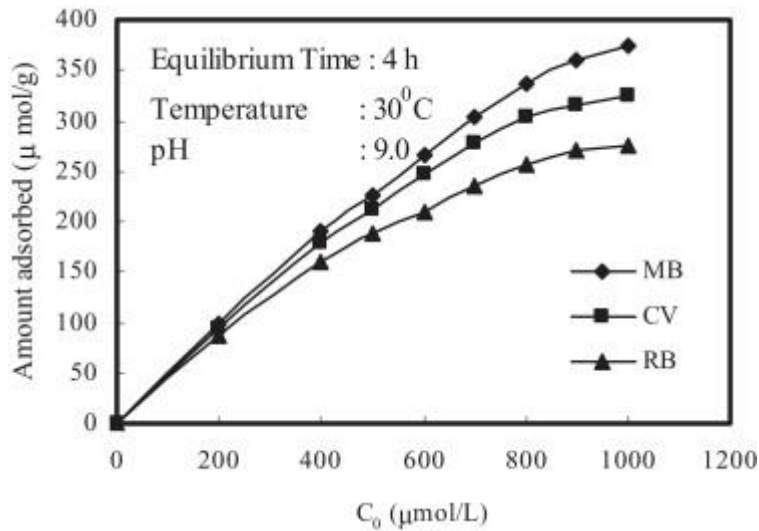


**Fig I.2.** Effet du temps de contact adsorbant-adsorbé sur l'adsorption du bleu de méthylène, CV et RB sur les argiles organiques.

### b) Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans le procédé d'adsorption. **Anirudhan et al** [14] ont rapporté les résultats présentés dans la Fig. 1.3, dans son étude concernant l'adsorption du bleu de méthylène, cristal violet et RB sur des argiles organiques en maintenant, la durée de contact adsorbé-adsorbant à 4 heures, le volume de la solution traité à 250 mL constants, et ont varié la suspension entre 200 à 1000 μmol/L. Les résultats obtenus (Fig. I.3) montrent que l'augmentation de la concentration initiale augmente la quantité du bleu de méthylène adsorbée. Ces auteurs attribuent cette augmentation à l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant. Les mêmes observations ont été rapportées par **Unuabonah et al.** [16] pour l'adsorption du bleu de méthylène sur des graines de defatted *Carica papaya*.

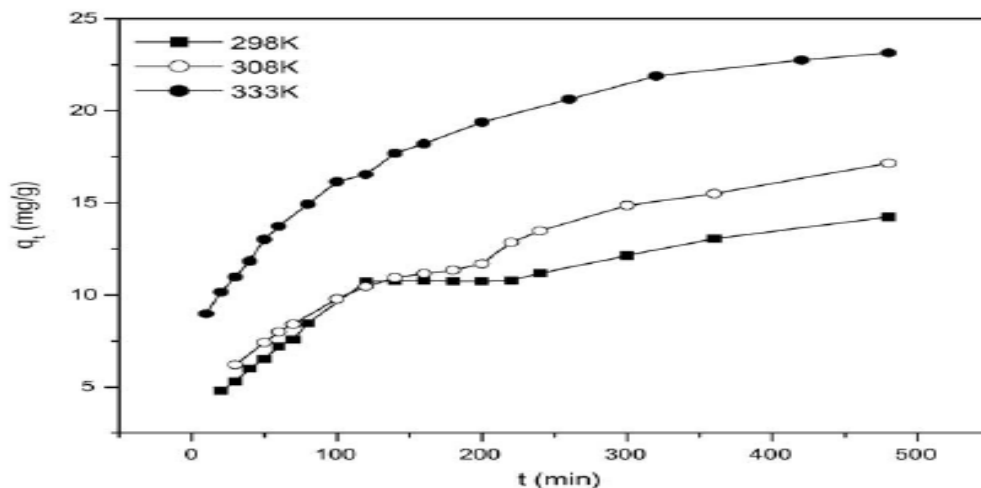




**Fig.I.3.** Effet de la concentration initiale en bleu de méthylène sur la quantité adsorbée.

### c) Effet de la température

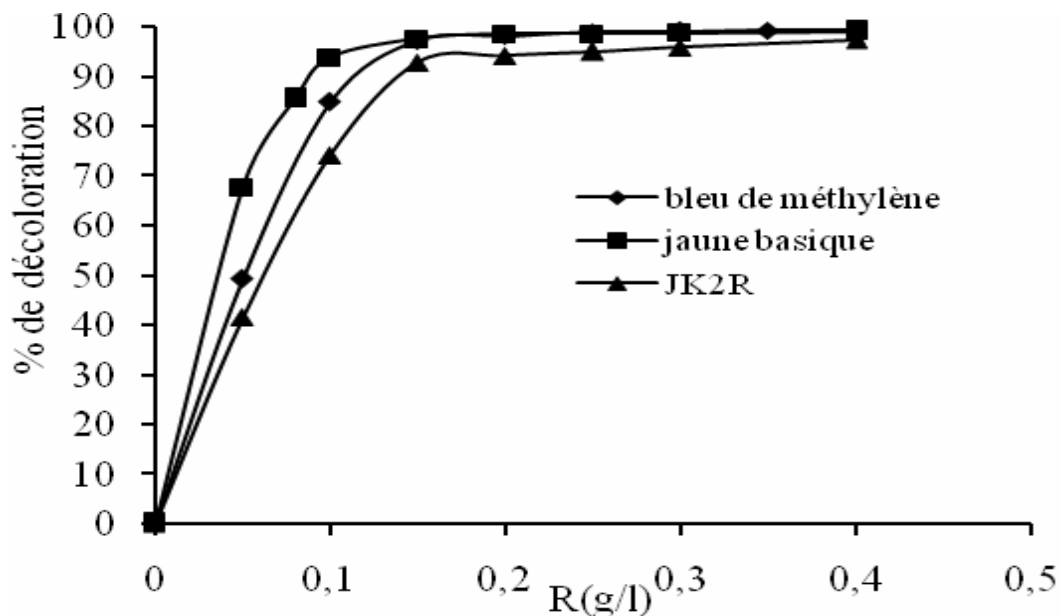
La température joue un rôle principal dans le processus d'adsorption. L'augmentation de température permet d'accroître le pouvoir d'adsorption des composés organiques dans le cas de la chimisorption. L'accélération du processus d'adsorption associée à l'augmentation de la température s'explique par une diminution de la viscosité de la solution ce qui a pour conséquence une augmentation de la vitesse de diffusion des colorants dans les pores de la résine. **Zhang et al.** [17], ont observé une augmentation de la quantité de bleu de méthylène avec l'augmentation de la température variée dans l'intervalle comprise entre 25 et 60 °C.



**Fig.I.4.** Effet de la température sur la quantité de bleu de méthylène adsorbé.

#### d) Effet de la suspension

La surface de contact entre l'adsorbant et la solution ainsi que le nombre de sites actifs participant au processus d'adsorption des colorants sur un adsorbant, jouent un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption. **Barka et al.** [18] ont étudié l'influence de la suspension d'un charbon actif sur le rendement de l'adsorption du bleu de méthylène, jaune basique et du JK2R (Fig. 1.6). La concentration en suspension a été variée dans l'intervalle compris entre 0,05 et 0,4 g/L. Les auteurs rapportent que la décoloration de la solution augmente avec l'accroissement de la concentration en charbon actif. Les auteurs imputent cette augmentation par l'augmentation de la surface d'adsorption et donc un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surface participants au processus d'adsorption colorants testés sur le charbon actif.



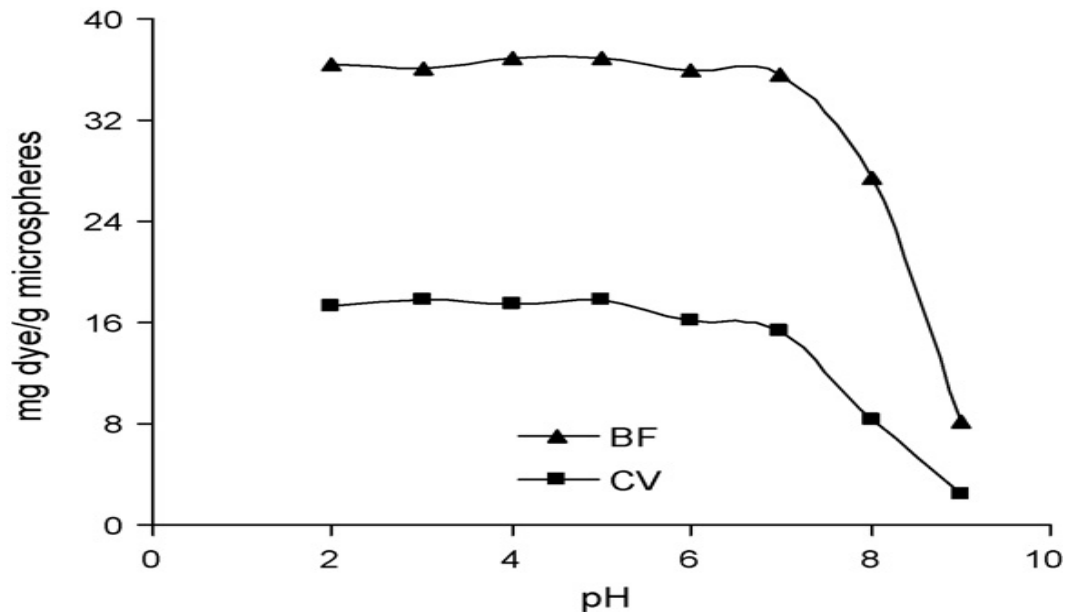
**FigI.6.** Effet de concentration en suspension sur la quantité des colorants adsorbés.

#### 5. Effet de pH initial de la solution

Le pH de la solution est le paramètre le plus critique affectant, aussi bien la charge de la surface de l'adsorbant que le degré d'ionisation des espèces polluantes, se trouvant en solution.

L'influence de pH de la solution sur l'adsorption du Crystal Violet (CV) et Basic Fuchsin (BF) a été suivie par **Bayramoglu et al.** [11] en utilisant une résine modifiée avec

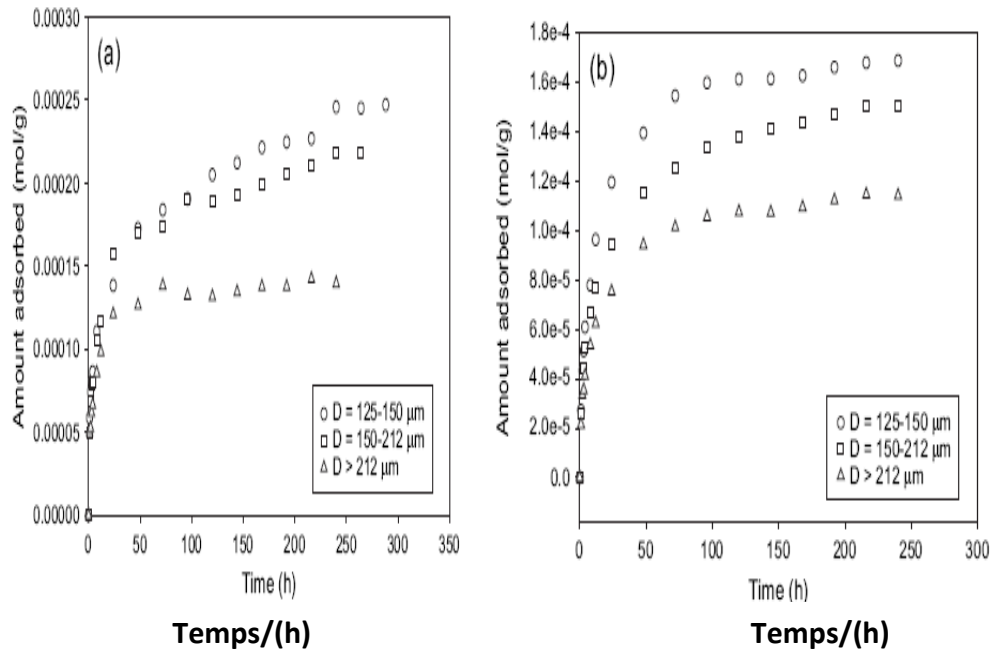
l'acide sulfonique pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, une température de 25 °C et une suspension de 1g/L. Les résultats obtenus (Fig. I.7) montrent que les taux d'adsorption des colorants diminuent au-delà de pH 7. Ces auteurs suggèrent que cette diminution est liée aux interactions électrostatiques faibles entre les deux colorants et les groupements sulfoniques de la résine.



**FigI.7.** L'effet du pH sur le rendement d'adsorption de (CV) et de (BF).

#### e) Effet de la granulométrie des particules

**Wang et Li** [20] ont étudié l'influence de la granulométrie des particules d'un charbon actif sur le rendement de l'adsorption du violet basique et de l'acide noire (Fig. I.8). En considérant des granulométries différentes, ils ont montré que la capacité de l'adsorption des deux colorants testés est inversement proportionnelle à la granulométrie des particules. D'après ces auteurs, la quantité de colorant adsorbée augmente lorsque la gamme de la taille des particules diminue, suite à l'augmentation de la surface spécifique et donc un plus grand nombre de sites actifs ou de groupements fonctionnels de surfaces participants au processus de l'adsorption.



**Fig.I.8.** Effet de la granulométrie des particules sur la quantité des colorants adsorbés. (a) Acide noire, (b) Violet basique.

#### I.4.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté (Eq. I.1) dans un solvant donné à une température constante.

$$q_e = f(C_e) \quad (\text{I. 1})$$

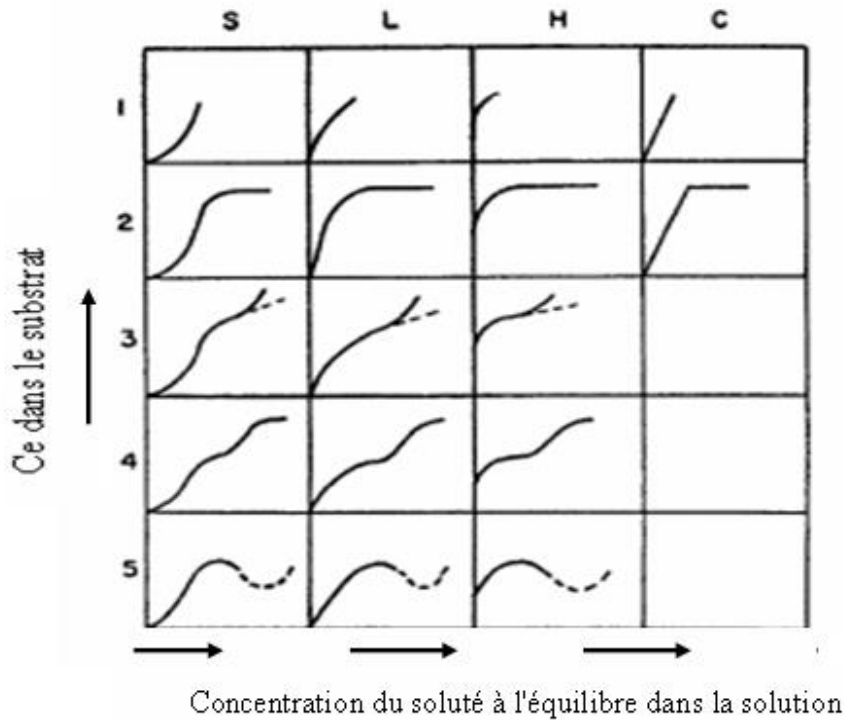
Où

$q_e$  : représente la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse du solide (mg/g),

$C_e$  : représente la concentration de soluté à l'équilibre (mg/L) [21].

#### I.4.6. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La Fig. I.9. Illustre la forme de chaque type d'isothermes [21].



**FigI.9.** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [22,23].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [12,22] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ce qui implique l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites ;
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;
- L'orientation des molécules à la surface de l'adsorbant. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### I.4.6.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faibles concentrations en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le

solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [21].

#### **I.4.6.2. Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faibles concentrations, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [21].

#### **I.4.6.3. Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [21].

#### **I.4.6.4. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et l'adsorbant jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [21].

#### **I.4.7. Modélisation de l'adsorption**

La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chaque modèle est donné sous forme d'une équation paramétrée.

### I.4.7.1. Modèle de Freundlich

L'isotherme concave (L ou H) est généralement l'isotherme la plus rencontrée. Le premier modèle est une équation empirique basée sur l'adsorption sur les surfaces hétérogènes ou les surfaces soutenant des emplacements des affinités diverses. On suppose que les sites de fixation les plus forts sont occupés d'abord et que la force de fixation diminue avec l'augmentation du nombre de sites occupés. L'isotherme de Freundlich s'exprime par [24,25] :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.2)$$

Où  $K_F$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \left( \frac{\text{l}}{\text{mg}} \right)^{1/n}$ ) et  $n$  sont les constantes de Freundlich liées à la capacité et l'intensité de l'adsorption de l'adsorbat.

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

### I.4.7.2. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est valide pour l'adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Le modèle s'exprime comme suit [24,25] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.3)$$

Où  $q_m$  ( $\text{mg/g}$ ) est la quantité maximale nécessaire à la formation d'une monocouche complète sur la surface de l'adsorbant tandis que  $K_L$  ( $\text{L/mg}$ ) est la constante de Langmuir.

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$C_e$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimensions appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  défini par Weber et Chakkravorti comme suit [26] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (I.4)$$

Où  $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide.

Si:

- $R_L > 0$ : adsorption défavorable;
- $R_L = 1$  adsorption linéaire ;
- $0 < R_L < 1$  adsorption favorable;
- $R_L = 0$  adsorption irréversible.

Aux faibles concentrations, la quantité adsorbée  $q_e$  augmente linéairement avec  $C_e$  et l'équation de Langmuir se réduit à :

$$q_e = q_m K_L C_e \quad (I.5)$$

Aux fortes concentrations  $K_L C_e \gg 1$ , la surface du solide est complètement saturée et l'équation (I.5) est réduite à  $q_e = q_m$  [24].

Le modèle de Langmuir est basé sur plusieurs hypothèses [25]:

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement à la surface.

Le domaine d'application des modèles à deux paramètres est souvent limité, c'est pourquoi des modèles à plus de deux paramètres sont proposés dans la littérature. La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Un exemple d'isotherme à trois paramètres est le modèle de Sips [27] donné par la relation ci-dessous:



$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_L \cdot C_e^{1/n}} \quad (I.6)$$

- Où :  $q_m$  (mg/g),  $K_L$  (L/mg) et  $n$  sont les trois paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.
- Un autre exemple d'équation empirique est le modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson donné par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{A_R \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e^\beta} \quad (I.7)$$

- C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce que annoncé comme pouvant s'appliquer dans une large gamme de concentration.
- Où :  $A_R$  ( $m^3/kg$ ),  $K_F$  ( $m^3/mol$ ) et  $\beta < 1$  sont les trois constantes de ce modèle. On peut retrouver la signification de ces paramètres en procédant à une simplification de l'équation précédente. Lorsque le taux de recouvrement est élevé, celle-ci peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A_R}{K_f} C_e^{(1-\beta)} \quad (I.8)$$

- Dans ce cas,  $(A_R/K_f)$  et  $(1-\beta)$  représentent respectivement les paramètres  $K_F$  et  $n$  de l'équation de Freundlich.
- De son côté, Gimbert et al. [28] ont proposé un modèle dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q_e = q_m \left[ \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \right]^{1/n} \quad (I.9)$$

#### I.4.8. Cinétiques d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbat.

Les paramètres cinétiques sont utiles pour la prévision du taux d'adsorption, qui fournit une information pour concevoir et modéliser le processus. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en utilisant trois modèles différents de la cinétique d'adsorption : pseudo – premier ordre, pseudo – second ordre et le modèle de diffusion [12].

#### I.4.8.1. Modèle de pseudo – premier ordre

L'équation différentielle de Lagergren et Svenska qui régit la cinétique d'adsorption de pseudo – premier ordre est donnée par [29-30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.10})$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités du soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Cette équation permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéaire de cette équation est obtenue en intégrant l'équation (I.10) tout en respectant les conditions limites  $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t=q_e$  à l'instant  $t$ :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{I.11})$$

Les valeurs de  $q_t$  en mg/g à l'instant  $t$  et de  $q_e$  à l'équilibre sont calculées à partir des relations suivantes:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{et} \quad q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{I.12})$$

Où  $V$  : le volume de la solution (L) ;

$m$  : la masse de l'adsorbant (g) ;

$C_t$  : la concentration résiduelle de la solution à l'instant  $t$  (mg/L) ;

$C_e$ : la concentration à l'équilibre (mg/L) ;

$C_0$ : la concentration initiale de la solution (mg/L).

#### I.4.8.2. Modèle de pseudo –second ordre

Ce modèle est attribué à Ho et Mckay. L'équation de pseudo – second ordre basée sur l'équilibre d'adsorption est exprimée par la relation suivante [27,28,30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I.13)$$

Avec  $K_2$ : la constante de vitesse de second ordre (g/mg. min).

L'intégration de l'équation (I.13) en respectant les conditions limites  $q_t = 0$  à  $t=0$  et  $q_t = q_e$  à l'instant  $t$  conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (I.14)$$

Les valeurs de  $K_2$  et  $q_e$  sont déterminées en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps.

#### I.4.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire s'exprime par la relation suivante [28]:

$$q_t = K_{IP} \sqrt{t} + C \quad (I.15)$$

Où  $q_t$  est la quantité d'adsorbat adsorbé à l'instant  $t$ , ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$K_{IP}$  : Coefficient de diffusion interne ( $\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ) ;

$C$  : Constante liée a l'épaisseur de la couche limite.

### I.5. La bentonite

#### I.5.1. Généralités sur la bentonite

Deux termes «argile » et « minéraux argileux » (en anglais clay and clay minerals) qui ne sont pas synonymes peuvent être rencontrées dans la littérature. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupe minéralogiques

comme le Quartz par exemple [31]. C'est en 1546 que la première définition scientifique des argiles est apparue. Ensuite il y'a eu une succession de définitions ayant toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [32].

L'association internationale pour l'étude des argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde. le terme argile se réfère en générale à des composés naturels qui sont sous forme de minéraux essentiellement des poudres dont la taille des grains est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  et possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuilles de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [33].

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impureté cristalline sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverses. Ces dernières années, de nombreux laboratoires ont accordés un grand intérêt à l'étude des argiles, ce qui est justifié par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur leurs surfaces et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces dernières, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsable de l'hydratation, du gonflement de la plasticité et de la thixotropie, Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

### **I.5.2. Aperçu sur la bentonite**

D'après les études de William Taylor, les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, sur leurs gisements aux Etats Unis. En 1898 Knight à utilisé le terme bentonite d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats Unis). Elle contient plus de 75% de Montmorillon, dans le département de la vienne (France) [50]. Elle est généralement produite d'altération de roches épuratives, quelquefois de cendres volcaniques [34].

Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le Kaolin, le mica et l'illite ou des minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [35].

### I.5.3. Propriétés de la bentonite

- ❖ La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par les atomes de  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  et de la substitution de Si par  $Al^{3+}$  dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge de feuillet qui est compensé par la présence de cations compensateurs [36].
- ❖ Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus faibles en présence de molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. Ces cations sont appelés « cations échangeables » [37].
- ❖ L'une des propriétés la plus remarquable de la bentonite est sa faculté à former considérablement des masses visqueuses et gélatineuses dans l'eau. Le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau dans la structure de l'argile s'effectue entre les feuilles ce qui a pour effet de les écarter les uns des autres [38].
- ❖ La colloïdalité est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [39].

### I.5.4. Application de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,....., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts

et des virus. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables également de fixer de la matière colorante [40].

### **I.5.5. Usage d'une bentonite modifiée**

Les problèmes de stabilité thermiques, de leaching du métal actif (lixiviation) et de la désactivation des catalyseurs à base d'argile ont conduit plusieurs chercheurs à se pencher sur les processus de modification des bentonites permettant de remédier à ces problèmes.

#### **❖ Purification de la bentonite**

La bentonite modifiée a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche sur l'oxydation catalytique des polluants en milieux aqueux. Et c'est la fraction montmorillonitique (fraction de la bentonite dont le diamètre est inférieur à  $2\mu\text{m}$ ) qui est la plus étudiée [41,42]. Le processus de purification afin d'extraire la partie argileuse de la roche brute naturelle est réalisé par centrifugation.

#### **❖ Activation de la bentonite**

L'activation acide de la bentonite consiste à traiter avec un acide (généralement avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ ) l'argile pour améliorer que se soit ses propriétés catalytiques ou adsorbantes.

Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la caractérisation et aux techniques de préparation des argiles activées [43] et certains ce sont intéressés à l'effet de l'activation sur la structure de l'argile [44].

L'usage des argiles activées comme support catalytique dans les processus d'oxydation catalytique des polluants persistants en solutions aqueuses (selon les mécanismes de Fenton) est très rarement étudié. Néanmoins, Yip et al. Sont considérés comme étant les premiers à avoir testé une bentonite activée sur laquelle nous avons fixé du cuivre pour dégrader l'acide black 1 selon le mécanisme photo-fenton [45]. Les résultats de cette étude sont très encourageants en raison de la grande stabilité du catalyseur dans un intervalle de pH assez large, mais aussi en raison de la forte dégradation du polluant.

Les auteurs rapportent que l'activation acide augmente le nombre de sites actifs et minimise le phénomène de leaching du métal [45].

# CHAPITRE II

---

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous nous proposons d'élaborer dans ce chapitre les différents aspects pratiques de notre étude à savoir, les méthodes employées pour la préparation et la caractérisation des matériaux utilisés. On décrira ensuite le mode de préparation des solutions et la procédure de mise en contact des adsorbants avec la solution du bleu de méthylène ainsi que les techniques de mesure et d'analyse.

#### II.1 Préparation des adsorbants

##### II.1.1 Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude sont : argile COGB, argile de Meghnia, argile de Mostaganem ainsi qu'une argile naturelle de Semaoun, cette dernière a subi un certain nombre de transformations qui sont d'écrite ci-dessous :

##### ➤ Concassage

Le matériau est soumis à un traitement mécanique qui permet de réduire les diamètres des plus gros grains en une granulométrie de quelque millimètre à l'aide d'un concasseur à mâchoire de laboratoire de type FRITCH.

##### ➤ Broyage

Après une étape de concassage le matériau concassé est broyé pendant 1 h à l'aide d'un broyeur planétaire à billes qui comporte deux jarres de marque FRITCH avec une vitesse de rotation de 200 tr/min. Les particules récupérées serviront à l'étude de l'adsorption du colorant textile (bleu de méthylène).

##### Tamissage

Le classement des grains de produits en fonction de leurs dimensions peut être réalisé par différentes méthodes. Dans ce travail nous avons utilisé le tamissage. Cette dernière est une opération qui permet de séparer le matériau en fractions granulaires définies par le côté de la maille carrée du tamis.

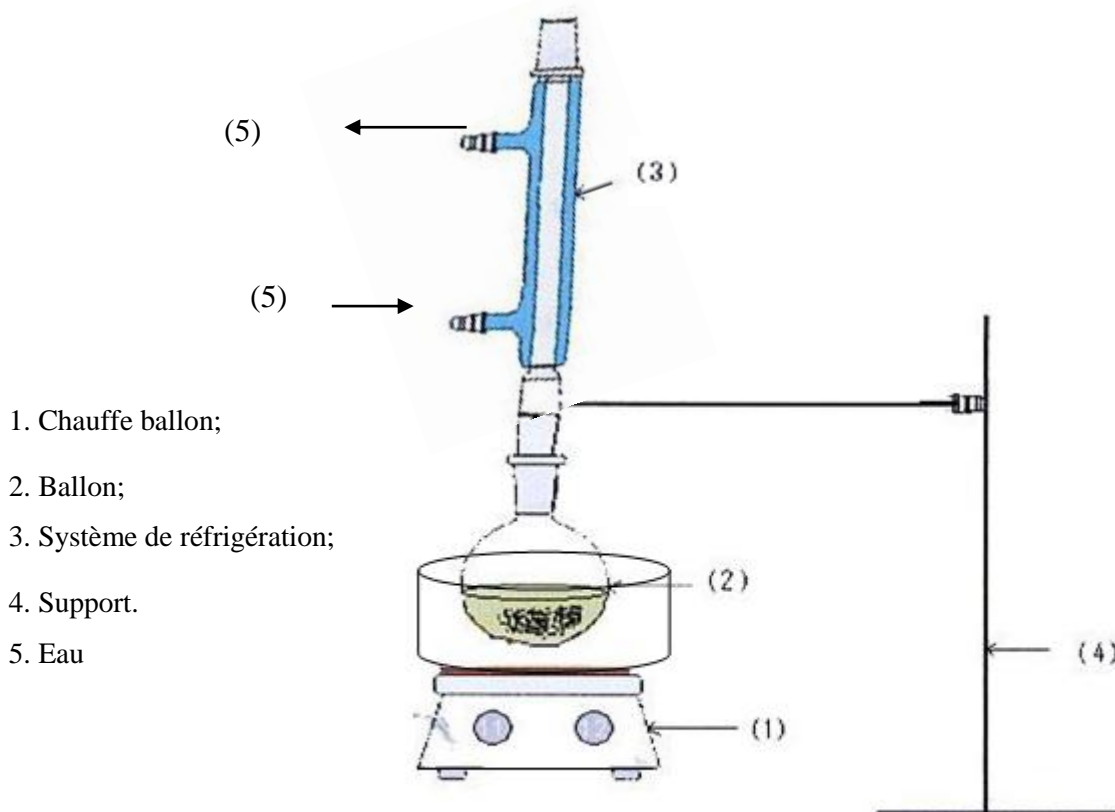
Avant d'effectuer le tamissage, l'échantillon est séché dans une étuve à une température de 105 °C pendant 24 heures afin d'éliminer toutes traces d'humidité qui entraînent un



éventuel colmatage des grains. Le tamisage est réalisé sur un vibreur d'amplitude 50 pendant 20 min sur une série de 3 tamis donnant lieu à 4 tranches granulométriques limitée chacune par les dimensions des ouvertures de mailles de tamis successifs. Lorsque l'opération de tamisage est terminée, on récupère chaque fond de tamis (refus) et on le pèse. Ces derniers représentent la série de classes granulométriques de notre échantillon.

### ➤ Activation de l'argile de Semaoun

Dans le but d'exploiter d'avantage les propriétés de l'argile de Semaoun, il est crucial d'accroître fortement leurs propriétés physico-chimiques en la modifiant. Différentes voies en post-préparatoires peuvent être envisagées comme la modification chimique par différents agents comme HCl, NaOH... afin de d'améliorer les distances interfoliaire du matériau. Pour ce faire, sept échantillons de 20 g de l'argile a été traités avec trois solutions aqueuses de différentes concentrations en HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaOH. L'ensemble matériau-solution est porté à une température de 80 °C pendant un certain temps (figure. II.1).



**Fig. II.1.** Schéma du dispositif de traitement chimique

La solution est ensuite filtrée et le solide est lavé abondamment à l'eau distillée. Le lavage est arrêté lorsque la conductivité de l'eau de lavage est pratiquement identique à celle de l'eau distillée utilisée. Cette étape de lavage a pour objectif d'éliminer le reste de l'agent de modification utilisé. Le solide lavé est ensuite séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures.

## II.2. Caractérisation chimique des adsorbants

### II.2.1. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption 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.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'absorption de l'énergie va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Pour identifier les groupements fonctionnels de surface de l'argile, le matériau est broyé de façon à avoir des grains de diamètre moyen de l'ordre de  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Puis des pastilles fortement dosées en K-Br sont préparées dont le matériau ne représente que 0,1%. Ensuite les pastilles sont analysées par l'appareil.

### II.2.2. Détermination du pH charge point zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle.

Selon le protocole proposé par Boudrahem et al. [46], des aliquotes de 50 ml de solution de NaCl à 0,01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leur pH est ajusté aux valeurs désirées au moyen de solutions de NaOH ou de HCl à 0,01 M. Une fois le pH constant, 0,15 gramme de matériau est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont ensuite récupérés et leurs pH sont mesurés. Le  $pH_{pzc}$  correspond au point où  $pH_i = pH_f$  [46].

### II.3. Caractérisation physique des adsorbants

Les caractéristiques physiques (la masse volumique réelle, la masse volumique apparente, le volume poreux total, la porosité et le taux d'humidité) des adsorbants utilisés, ont été déterminées en utilisant les protocoles expérimentaux suivants :

#### II.3.1. Masse volumique réelle

Un échantillon est placé dans une étuve à 110°C pendant 24 heures afin de le débarrasser de toute son humidité. Une petite quantité de masse connue est mise dans un pycnomètre taré qu'on remplit de méthanol.

La connaissance du volume du pycnomètre, de la masse du matériau utilisé et de la masse volumique du méthanol ( $\rho_m$ ), permet de calculer la masse volumique réelle de l'adsorbant ( $\rho_{réelle}$ )

Soit :

$m_1$  : masse du matériau (g).

$m_2$  : masse de méthanol (g).

$m_t$  : masse totale (matériau + méthanol).

$V_t$  : volume total du pycnomètre.

$\rho_m$  : masse volumique du méthanol.

$V_m$  : volume du méthanol utilisé.

$V_R$  : volume réel du matériau.

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} \quad (\text{II.2})$$

$$V_R = V_t - V_m \quad (\text{II.3})$$

$$\rho_{\text{réelle}} = m_1 / V_R \quad (\text{II.4})$$

### II.3.2 Masse volumique apparente

La méthode utilisée consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité du matériau correspondant à un volume apparent quelconque. Pour éviter l'adhésion de la poudre sur les parois de l'éprouvette, il est nécessaire de secouer l'ensemble afin d'obtenir un bon tassement de celle-ci. La connaissance de la masse de l'échantillon  $m_1$  et du volume apparent ( $V_{\text{app}}$ ) permet d'accéder à la masse volumique apparente ( $\rho_{\text{app}}$ ) du matériau.

$$\rho_{\text{app}} = m_1 / V_{\text{app}} \quad (\text{II.5})$$

### II.3.3 Volume poreux total

Le volume poreux total du matériau que nous avons exprimé par V.P.T est calculé à partir des masses volumiques apparente et réelle.

$$\text{V.P.T} = (1/ \rho_{\text{app}}) - (1/ \rho_{\text{réelle}}) \quad (\text{II.6})$$

### II.3.4 Porosité

La porosité du matériau est calculée à partir des masses volumiques apparente et réelle comme suit :

$$\varepsilon = 1 - (\rho_{\text{app}} / \rho_{\text{réelle}}) \quad (\text{II.7})$$

### II.3.5. Taux d'humidité

Le taux d'humidité du matériau est déterminé en faisant séjourner pendant 24 heures l'échantillon de masse connue dans une étuve réglée à 110°C. Au bout de 24 heures, l'échantillon est pesé et le taux d'humidité est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{II.8})$$

Ou;

$m_1$ : Masse du matériau avant étuvage ;

$m_2$  : Masse du matériau séchée à 110 °C pendant 24 heures.

Les résultats de la caractérisation sont énoncés dans le tableau qui suit :

**Tableau II.1** Caractérisation physique des adsorbants

Matériaux	Masse volumique apparente (g/mL)	Masse volumique réelle (g/mL)	Volume poreux	Porosité	Taux d'humidité	PH <sub>PZC</sub>
Semaoun	0,914	1,82	0,54	0,49	3,28	7
COGB	0,66	1,51	0,85	0,56	12,47	7,5
Meghnia	1,21	1,84	0,28	0,34	10,75	7
Mostaghanem	0,80	1,65	0,64	0,51	6,02	8,5

### II.3.6 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) c'est-à-dire, des matériaux ayant un arrangement périodique et ordonné. Les atomes sont donc organisés en plans réticulaires plus ou moins denses, désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Ces plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettent une reconstitution du réseau cristallin du matériau.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont

diffractions par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde  $\lambda$  ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$  dit angle de Bragg tel que :

$$\sin \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d_{(h,k,l)}} \quad \text{II.9}$$

Ou encore :

$$n\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin \theta \quad \text{II.10}$$

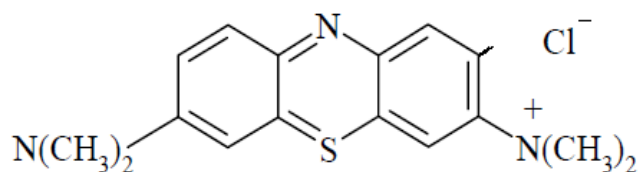
## II.4 Protocole expérimental

### II.4.1. Préparation des solutions

La solution mère de bleu de méthylène a été préparée par dissolution de 1 g de ce colorant dans un litre d'eau distillée. C'est à partir de cette solution, que toutes les autres solutions plus faibles sont préparées par simples dilutions que ce soit pour l'étalonnage des appareils d'analyse ou pour les différents essais d'adsorption réalisés.

Les produits utilisés dans cette étude sont :

- (NaOH), pureté 98 % (CHEMINOVA) ;
- (HCl), pureté 35 %, densité 1,18 (PROLABO) ;
- (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pureté 96 %, densité 1,84 (PROLABO) ;
- Le bleu de méthylène (BIOCHEM). Sa structure chimique est la suivante :



**Fig. II.2.** Structure chimique du colorant textile « bleu de méthylène ».

#### II.4.2 Procédure expérimental

L'expérience du colorant textile est réalisée dans un erlenmeyer en verre de 500 mL. On introduit dans l'erlen 250mL de solution contenant un volume désiré de solution mère et d'eau distillée ainsi qu'une masse (m) connue de l'adsorbant. L'erlen est ensuite soumis à une agitation magnétique. Une agitation de 633 tr/min et à une température ambiante assurée à l'aide d'une plaque chauffante.

Les prélèvements effectués à l'intervalle de temps réguliers (10, 20, 30, 40, 50, 60) ont permis de suivre l'évolution de la concentration résiduelle déduite de la mesure de l'adsorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV- visible à longueur d'onde maximal ( $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$ ). Le dispositif expérimental (Figure II.2) comporte essentiellement :



1. Un Erlenmeyer ;
2. Une Solution de bleu de méthylène contenant la suspension ;
3. Un Barreau magnétique ;
4. Une Plaque chauffante ;
5. Un Bouton de réglage de température ;
6. Un Bouton de réglage de la vitesse d'agitation ;
7. Sonde

**Figure II.3.** Dispositif expérimental.

### II.4.3 Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV visible

La spectrophotométrie est basée sur les propriétés qu'ont les molécules à adsorber de la lumière à certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle est très utilisée en analyse quantitative dans le cas des solutions diluées (quelques mg /L de solution). Le domaine UV visible s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge soit entre 180 et 780 nm. Le spectre d'absorption d'une solution donné compare l'intensité d'un faisceau monochromatique de longueur d'onde traversant le solvant utilisé. Les caractéristiques d'un spectre sont la valeur de la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  et le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  correspondant à cette longueur d'onde.

La mesure de la densité optique des solutions préparées s'est faite au moyen d'un spectrophotomètre UV visible de type NANOCOLOR UV/VIS.

La mesure a été possible après la détermination de la droite d'étalonnage. La longueur d'onde maximale est obtenue en mesurant la densité optique (adsorbance) d'une solution de concentration connue en colorant textile en fonction de la longueur d'onde. La longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption ( $\lambda_{\max}$ ) pour le Bleu de méthylène est de 664 nm.



# CHAPITRE III

**CHAPITRE III****RESULTATS ET DISCUSSION**

L'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur les argiles est mis en évidence.

La cinétique du processus est étudiée et modélisée au moyen de trois modèles empiriques (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire).

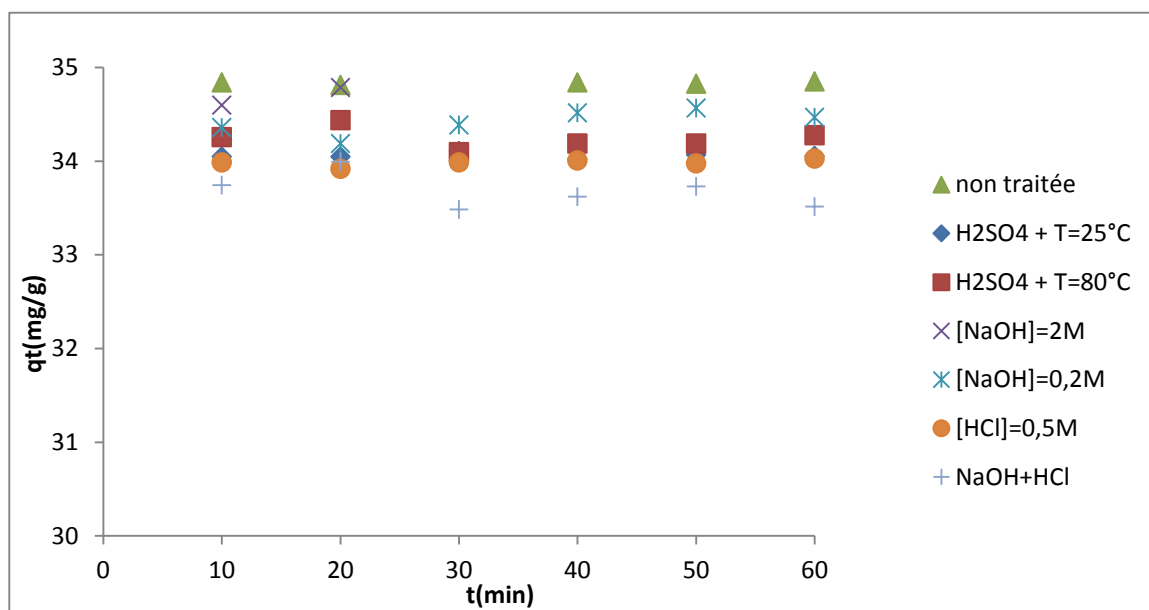
Les isothermes d'adsorption pour le système étudié (bleu de méthylène –argile) sont déterminées. Les modèles de Langmuir, Freundlich, ont été testés afin de déterminer celui qui décrit parfaitement les isothermes d'adsorption du colorant sur les argiles.

**III.1. Modification de l'argile de Semaoun par traitement chimique**

Cette étude a été entreprise dans le but d'améliorer les capacités d'adsorption de l'argile de Semaoun. Trois agents d'oxydation à savoir le  $H_2SO_4$ , NaOH et HCl ont été utilisés.

**III.1.1. Influence de la modification chimique sur l'adsorption du bleu de méthylène**

Nous avons réalisé l'adsorption du bleu de méthylène en utilisant une solution à 50 mg/L en colorant à pH =6 et une masse en matériau 0,25 g/250 mL de solution. Les résultats de la modification chimique de l'argile (Fig.III.1) montrent que les courbes obtenues sont pratiquement confondues. De ce fait, l'adsorbant utilisé pour la suite de notre étude est l'argile non modifié. L'utilisation de ce matériau nous a permis non seulement de réduire le coût de revient du produit, mais également d'augmenter le rendement du processus de récupération des colorants textiles en question.



**Fig.III.1.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile modifié avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl et NaOH en fonction du temps

**Conditions :** pH = 6, w = 633 tr/min, C<sub>BM</sub> = 50 mg/L et t = 60min.

### III.1.2. Caractérisation par Spectroscopie infra- rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) nous a permis d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les matériaux par détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface les quatre adsorbants ont été soumis à une analyse par spectroscopie infrarouge.les spectres obtenus sont présentés sur les figures III.2 à III.5.

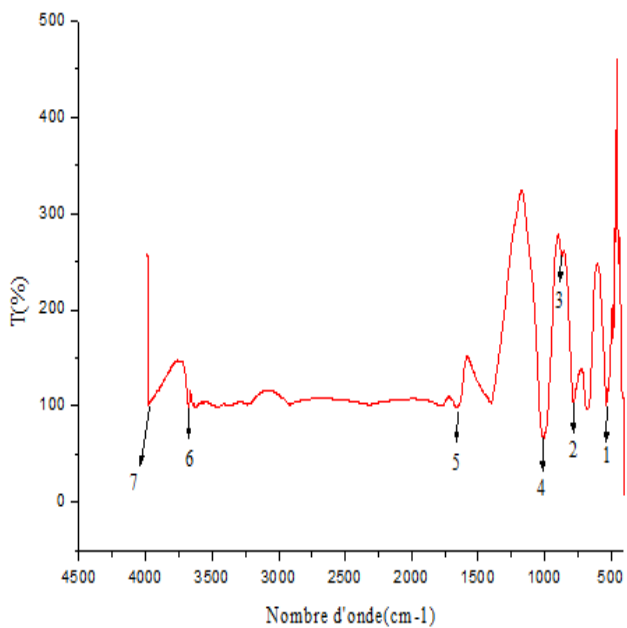


Fig.III.2. Spectre infrarouge de l'argile COGB

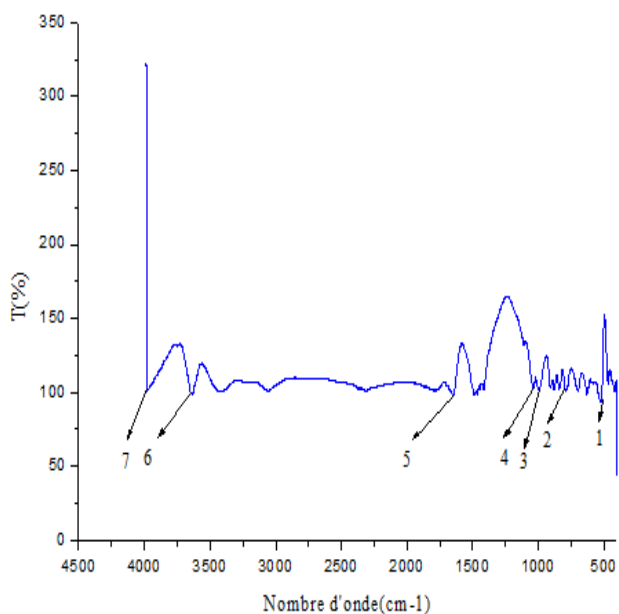


Fig.III.3. Spectre infrarouge de l'argile Meghnia

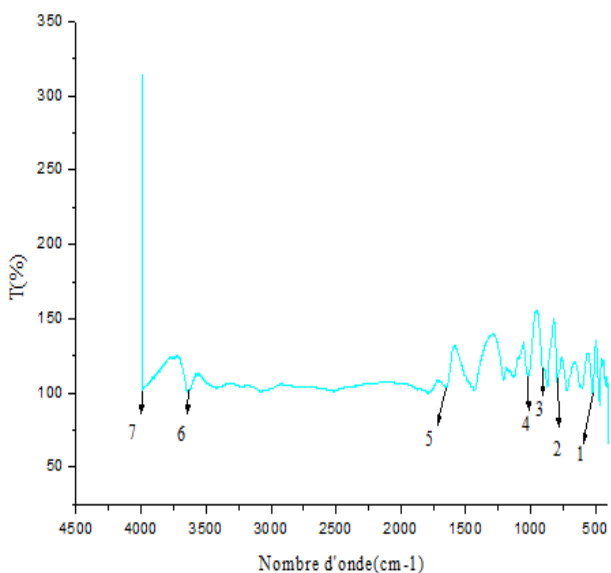


Fig.III.4. Spectre infrarouge de l'argile Mostaghanem

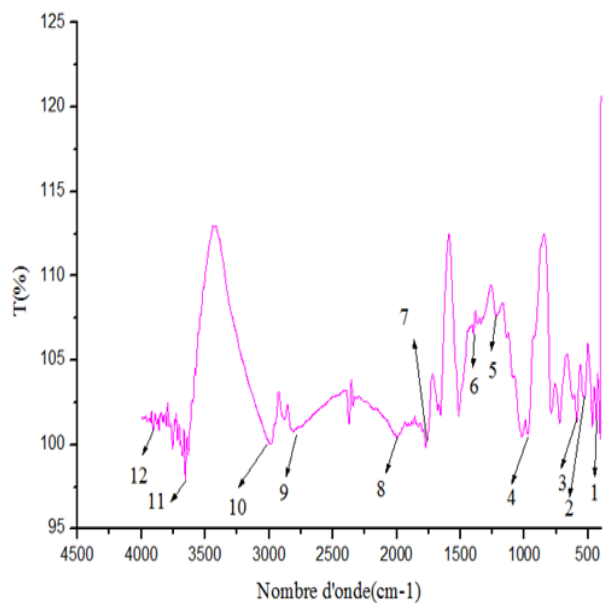


Fig.III.5. Spectre infrarouge de l'argile Semaoun

**Tableau.III.1.** Bandes d'adsorption IR des argiles

N° des pics	Longueurs d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Groupements fonctionnels
1	535	Si-O-Al <sup>VI</sup> et Si-O-Mg <sup>VI</sup> (déformation)
2	784	Al-Mg-OH(déformation)
3	981	Al-Al-OH(déformation)
4	1025	Si-O(élongation)
5	1660	O-H(de l'eau adsorbée entre les feuillets) (déformation)
6	3654	O-H (de l'eau) (élongation)
7	3983	O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)

L'exposant VI désigne les métaux situés en position octaédrique

Les bandes d'adsorption observées confirment bien la présence des liaisons caractérisant les montmorillonites. Parmi ces bandes on cite principalement celles qui correspondent aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al<sup>VI</sup>, Si-O-Mg<sup>VI</sup>, Al-Al-OH et Al-Mg-OH [Bouras et al., 2007].

L'identification des différents signaux de vibration a été effectuée à partir des tables d'identification infrarouge, ainsi qu'à partir des données relevées de la littérature sur les argiles.

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 1600-1700 cm<sup>-1</sup> et entre 3200-3800 cm<sup>-1</sup>.

- la bande centrée vers 1651 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation des molécules de H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuillets.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm<sup>-1</sup>, avec un pic intense à 3600 cm<sup>-1</sup> caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

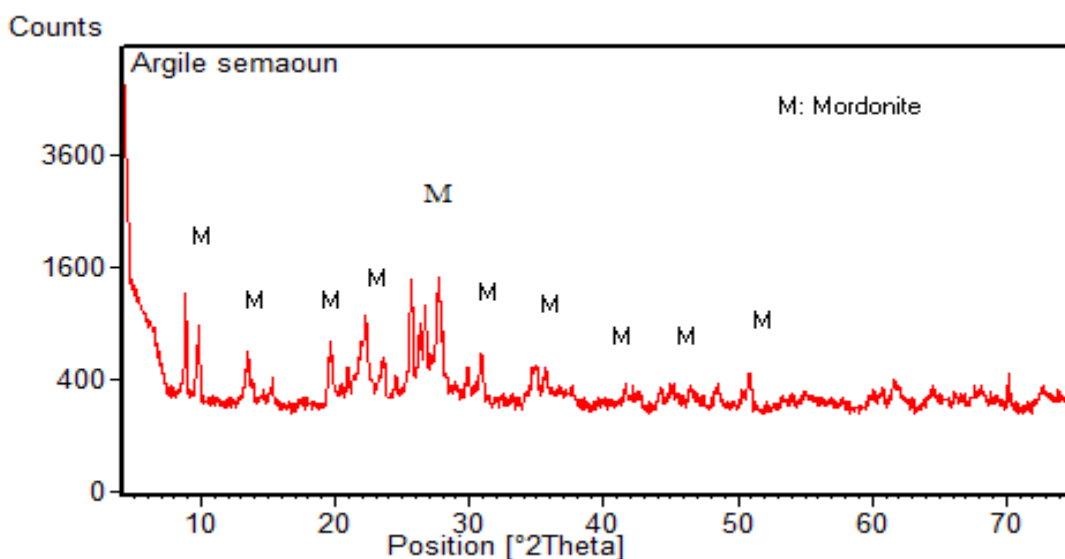
- la bande intense située entre  $900-1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1060\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

- les bandes situées à  $565, 468$  et  $423\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al, Si-O-Si et Si-O-Cu.

-les bandes situées à  $798$  correspondent aux vibrations d'élongation d'Al-Al-OH.

### III.1.3. Caractérisation par Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet la caractérisation des différentes phases minéralogiques constituant la structure de l'adsorbant. Les résultats d'analyses par DRX sont représentés sur les figures III.6 à III.10.

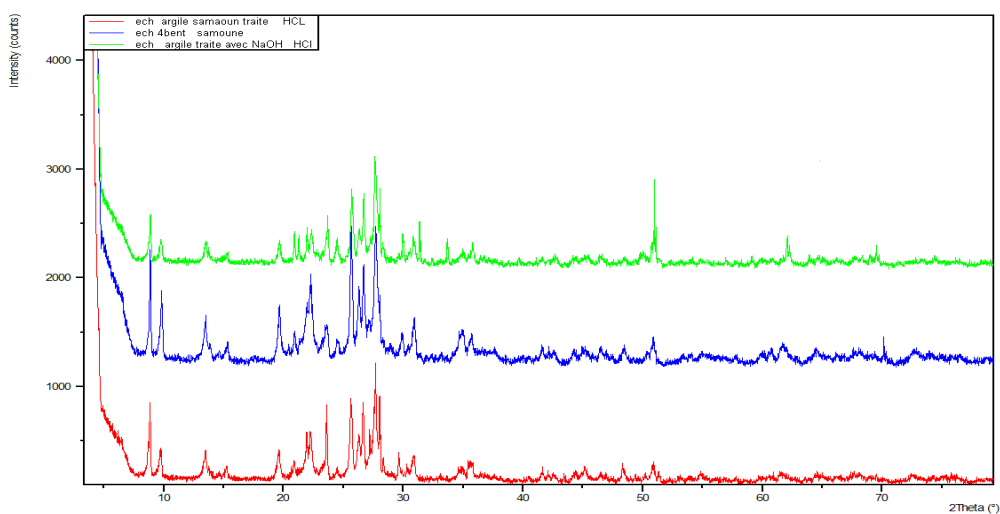


**Fig.III.6** Diffractogramme de l'argile de Semaoun

L'examen de diffraction des rayons X de l'argile de Semaoun a révélé (selon les fiches ASTM) la présence de la phase suivante : Mordénite (M), qui est le minéral argileux prépondérant, caractérisée par un pic intense à la position  $2\Theta=8,80^\circ$  ( $d=10,03\text{ \AA}$ ) et une série de pics d'intensités variables présentés dans le tableau III.2.

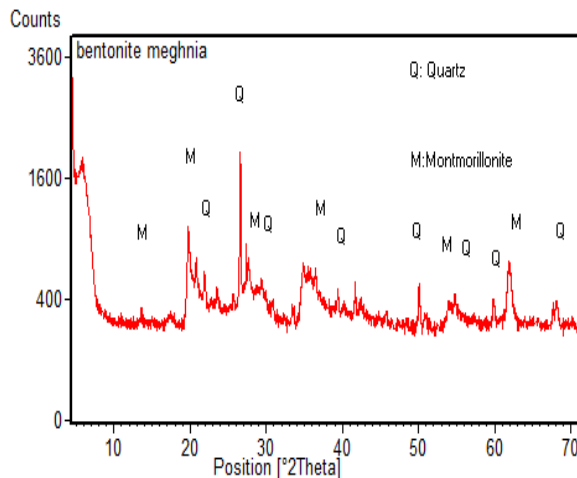
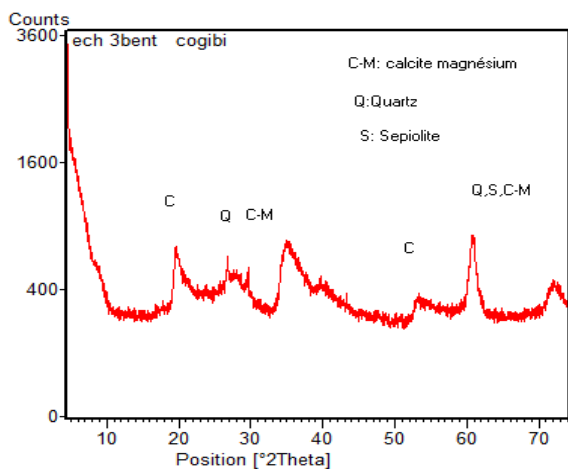
**Tableau III.2.** Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Semaoun)

Mordénite									
2 $\Theta$	8,80	13,61	19,97	22,97	30,81	35,62	41,3	46,63	51,27
d(Å)	10,03	6,49	4,44	3,96	2,91	2,51	2,18	1,94	1,78

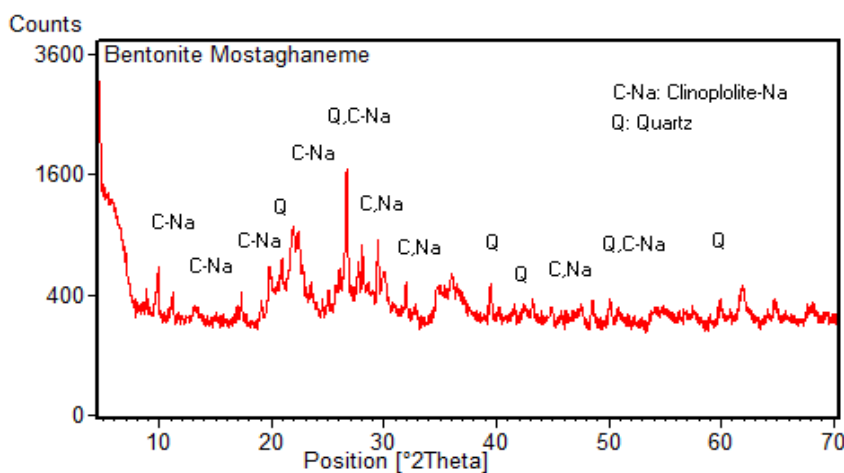
**Fig.III.7** Diffractogramme de l'argile de Semaoun modifiée

Le diffractogramme de la DRX de l'argile de Semaoun modifiée présente les mêmes pics que l'argile brute, avec l'augmentation du pic correspondant à la Mordénite, ( $2\Theta=51,27$  ;  $d=1,78$ ). On constate que le phase principal de l'argile demeure toujours la mordénite. On remarque également que la modification ne nous a pas permis d'augmenter la distance inter-réticulaire.

L'examen de diffraction des rayons X des argiles de COGB, Meghnia et Mostaghanem a révélé la présence des phases présentés dans les figures III.8 , III.9 et III.10 et les tableaux III.3, III.4 et III.5 :



**Fig.III.8** Diffractogramme de l’argile de COGB **Fig.III.9** Diffractogramme de l’argile de Meghnia



**Fig.III.10** Diffractogramme de l’argile de Mostaghanem

**Tableau III.3.** Angle de diffraction et distances inter-réculaires des phases argileuses (argile de COGB)

Sepiolite		Quartz			Calcite Magnésium		
2θ	19,61	61,03	26,81	53,38	61,03	29,72	61,03
d(Å)	4,52	1,51	3,32	1,71	1,51	3,003	1,51



**Tableau III.4.** Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Meghnia)

Montmorillonite						Quartz					
2 $\Theta$	19,55	27,5	36,43	54,32	61,91	21,06	29,51	39,3	50,1	59,88	68,4
d(Å)	4,49	3,25	2,46	1,68	1,49	4,26	3,00	2,29	1,81	1,54	1,36

**Tableau III.5.** Angle de diffraction et distances inter-réticulaires des phases argileuses (argile de Mostaghanem)

Clinoptilolite								Quartz			
2 $\Theta$	10,03	13,45	20,00	22,72	26,72	29,44	32,40	22,08	39,67	42,55	60,31
d(Å)	8,75	6,57	4,43	3,90	3,33	3,03	2,78	4,02	2,26	2,12	1,53

## III.2. Etude du processus d'adsorption

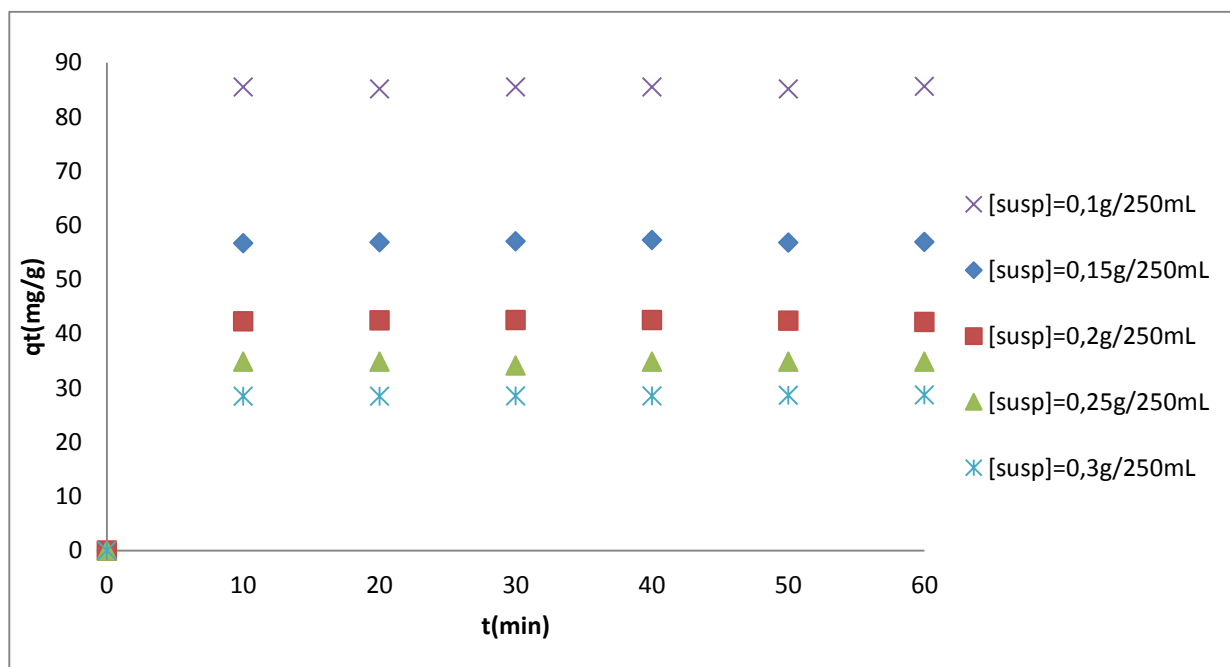
### III.2.1. Mise en évidence des différents paramètres influant l'adsorption

Comme il a été précisé précédemment, au début du chapitre, l'un des objectifs visés par cette étude est de mettre en évidence l'influence de certains paramètres qui sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (concentration en groupements fonctionnels de surface) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la polarité, le poids moléculaire, la taille...) et sans oublier les conditions opératoires tels que le pH de la solution, la masse de l'adsorbant utilisé et la température sur le processus d'adsorption ainsi que la concentration initiale de la solution .

#### III.2.1.1 Influence de la suspension sur la quantité de colorant adsorbée

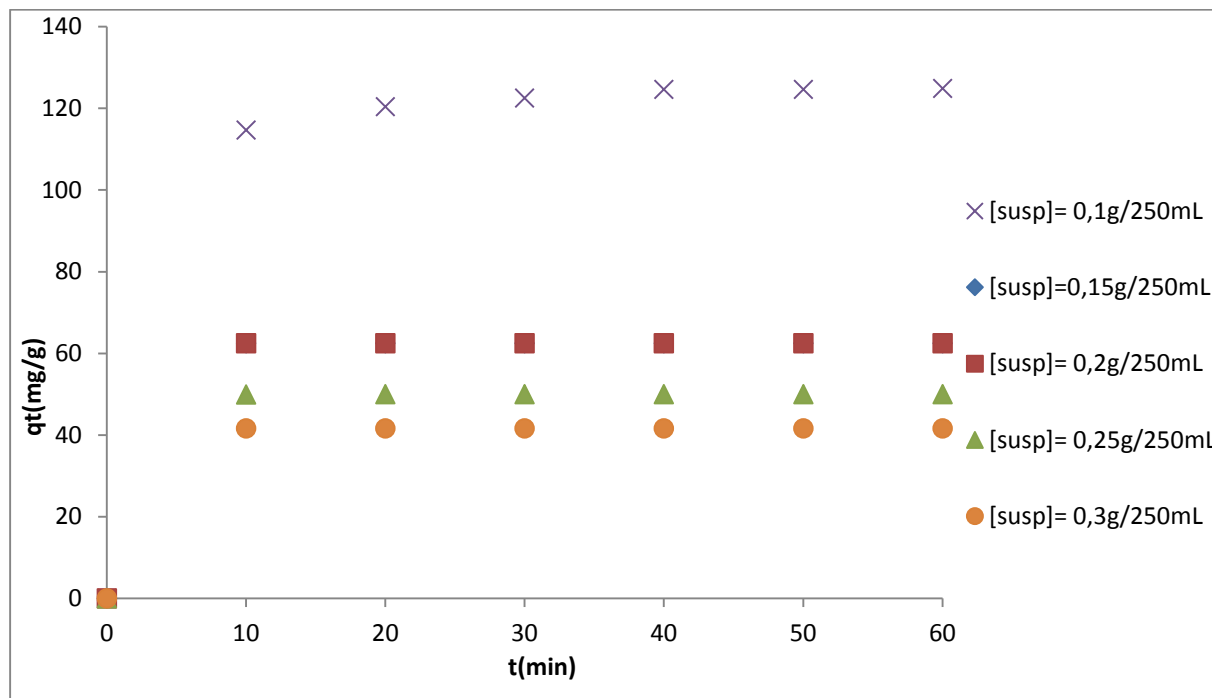
La surface de contact entre un adsorbant et la solution joue un rôle déterminant sur le phénomène de l'adsorption. La capacité d'adsorption d'un solide aussi bien que le temps requis

pour atteindre l'équilibre est liés également à ce paramètre. L'effet de la suspension sur la quantité de colorant adsorbée par les différentes bentonites a été étudié dans la gamme de concentration en matériau allant de 0,1 à 0,3 g / 250 mL. La cinétique de l'adsorption a été effectuée pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, un pH de 6, une agitation de 633 tr/min et une température de 25 °C. Les résultats des expériences sont présentés sur les (Fig.III.11 à Fig.III.14). Ces figures montrent que la quantité du bleu de méthylène adsorbée diminue lorsque la suspension des particules passe de 0,1 à 0,3 g/ 250 mL. Cette diminution peut s'expliquer par agglomération des particules de la biomasse. Ceci nous permet de conclure que la concentration de la suspension optimale est 0,1 g/ 250 mL. Celle-ci sera utilisée dans la suite de notre étude.



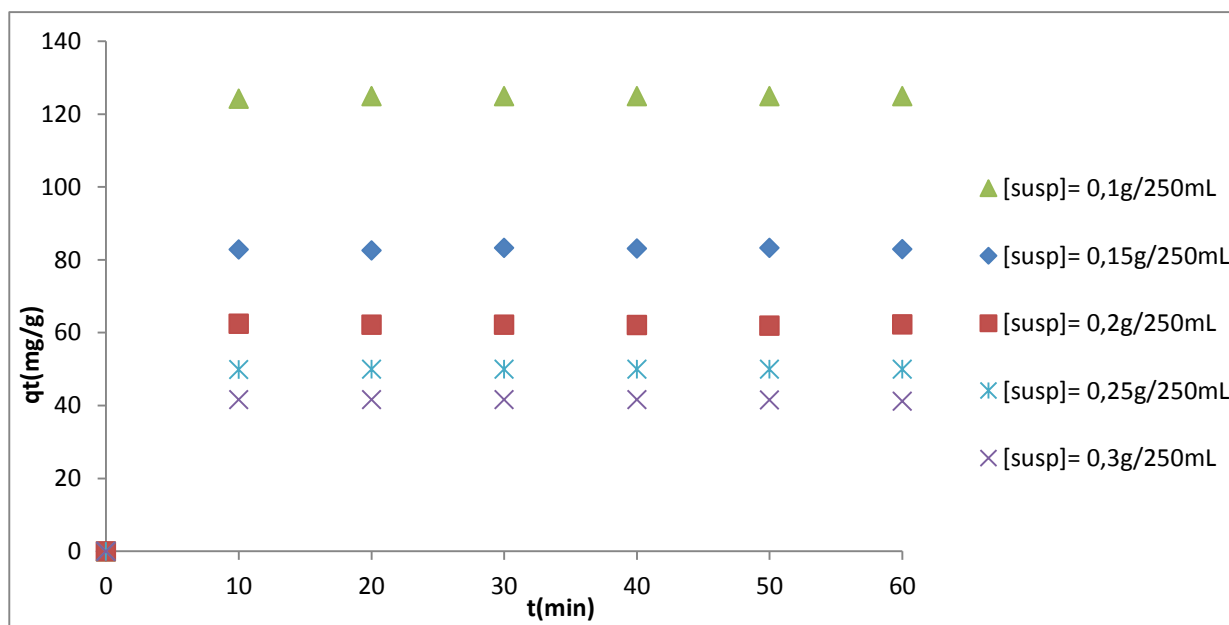
**Fig.III.11** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Semaoun à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.

**Conditions :** pH=6, w=633 tr/min, T=25°C et  $C_{BM} = 50$  mg/L.



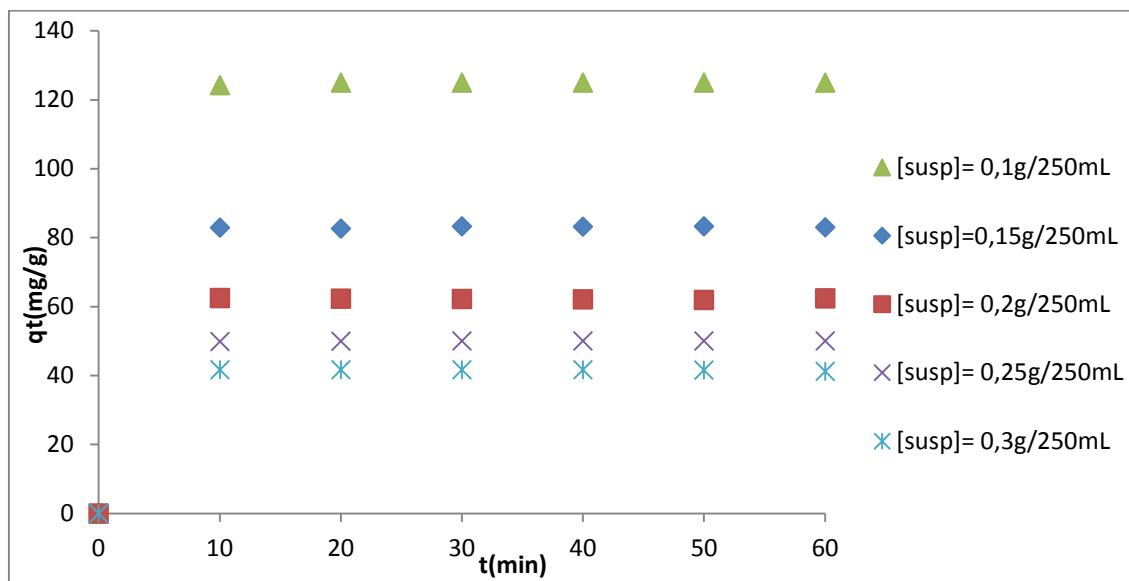
**Fig.III.12** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de COGB à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.

**Conditions :** pH=6, w=633 tr/min, T=25°C et  $C_{BM} = 50$  mg/L.



**Fig.III.13** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Meghnia à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.

**Conditions :** pH=6, w=633 tr/min, T=25°C et  $C_{BM} = 50$  mg/L.



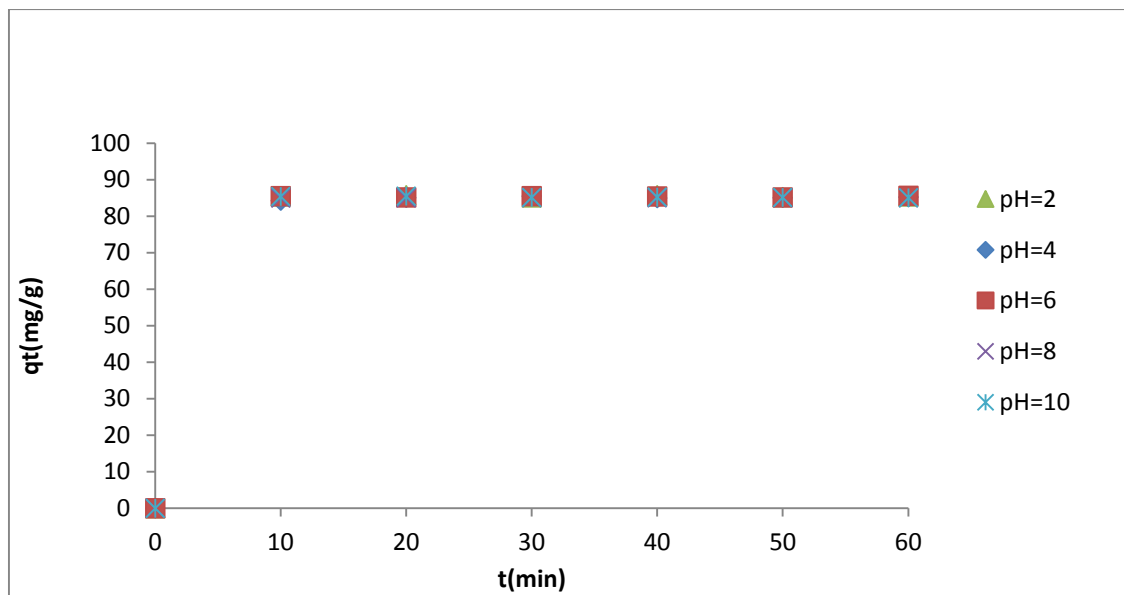
**Fig.III.14** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Mostaganem à différentes concentrations de suspension en fonction du temps.

**Conditions :** pH=6, w=633 tr/min, T=25°C et  $C_{BM} = 50$  mg/L.

### III.2.1.2. Effet du pH de la solution sur la quantité de colorant adsorbée

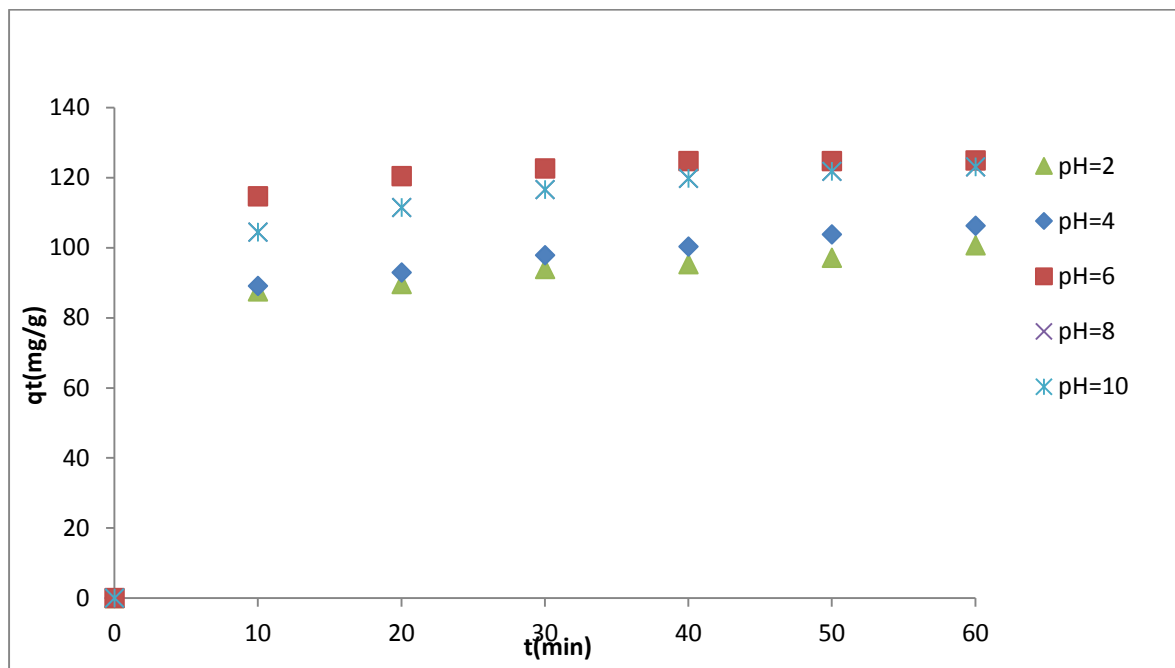
L'adsorption de colorant en solution aqueuse sur une surface d'un solide dépend non seulement de la porosité mais également de la surface du matériau et du degré de dissociation de la charge superficielle du solide. Ce dernier facteur est en relation avec le pH du milieu. L'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes argiles a été étudiée en fonction du pH de la solution. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, une suspension de 0,1 g/ 250 mL et une température de 25 °C. Les résultats des expériences sont présentés sur les (Fig.III.15 à Fig.III.18). Les résultats obtenus par les argiles de Mostaghanem et COGB montrent une augmentation de la quantité du colorant adsorbée lorsque le pH augmente entre 2 et 6. Cependant, pour des pH supérieur à 6, les courbes obtenues diminuent. Concernant les argiles de Semaoun et Meghnia, les courbes obtenues sont pratiquement confondues. Donc le pH optimal qui est égal à 6 correspond à une élimination maximale de colorant.

A faibles valeurs du pH, la concentration en ions  $H_3O^+$  est largement supérieure à celle du bleu de méthylène, ce qui leur permet de rentrer en compétition avec le colorant pour l'occupation des sites d'adsorption de l'argile. Ceci explique la faible quantité de colorant adsorbée.



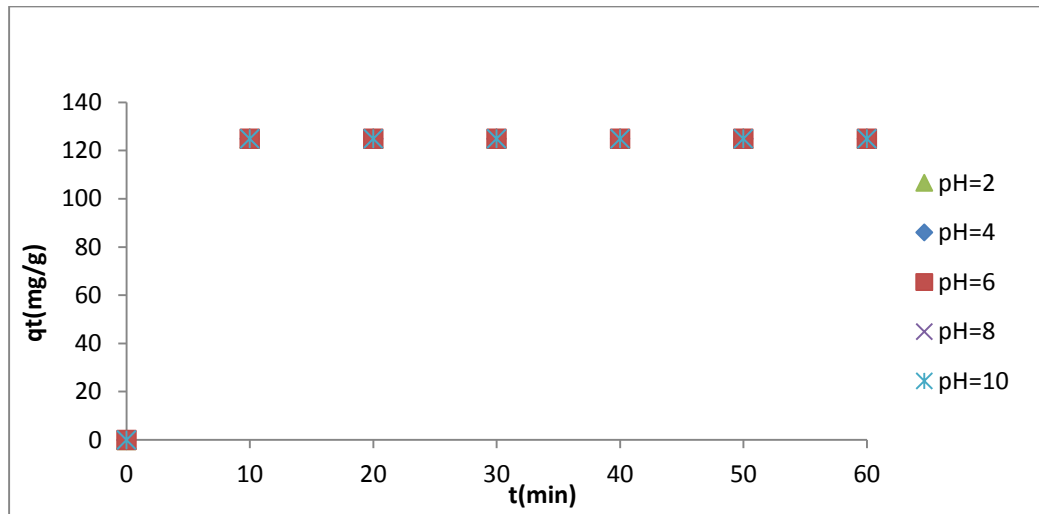
**Fig.III.15.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Semaoun à différents pH en fonction du temps.

**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $T=25^{\circ}C$  et  $C_{BM}=50$  mg/L.



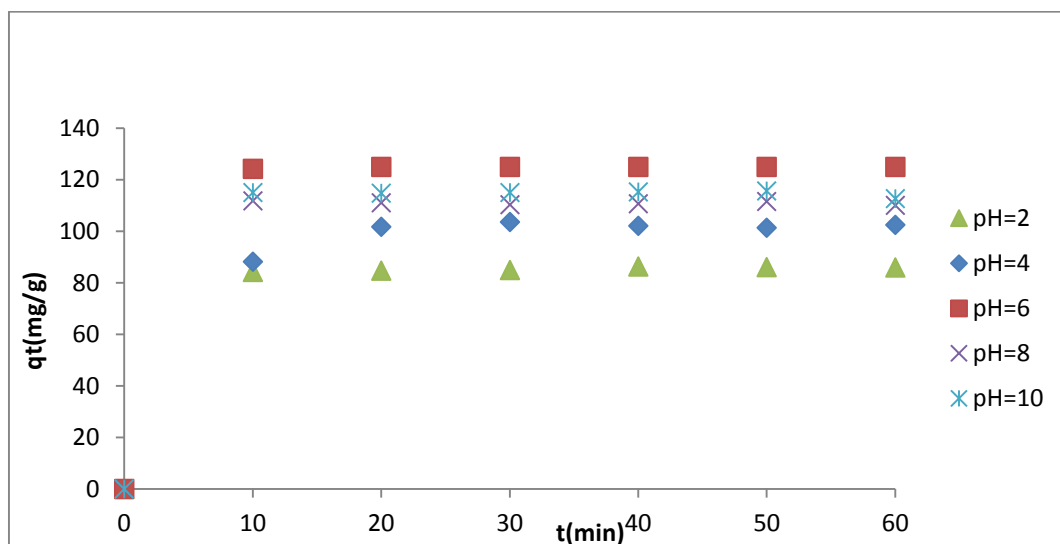
**Fig.III.16.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile COGB à différents pH en fonction du temps.

**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $C_{\text{BM}}=50$  mg/L.



**Fig.III.17.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Meghnia à différents pH en fonction du temps.

**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $C_{\text{BM}}=50$  mg/L.



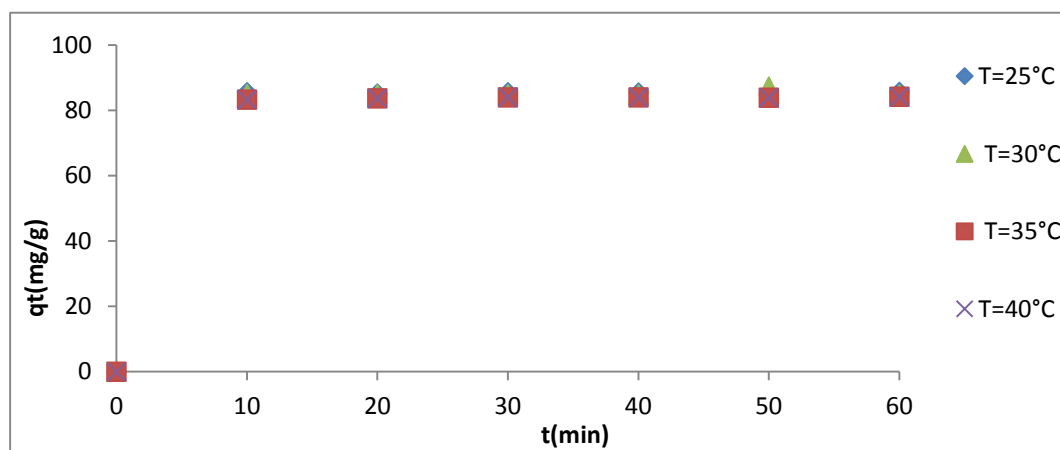
**Fig.III.18.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile de Mostaghanem à différents pH en fonction du temps.

**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $C_{\text{BM}}=50$  mg/L.

### III.2.1.3 Effet de la température de la solution sur la quantité du colorant adsorbée

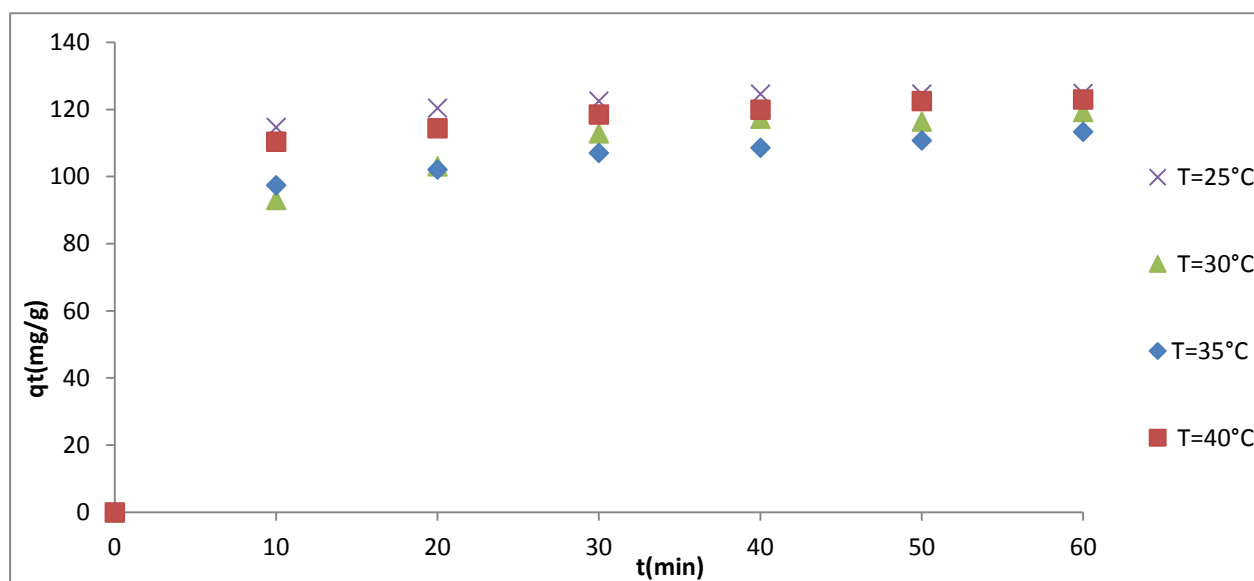
L'effet de la température de la solution sur la quantité du colorant adsorbée a été étudié dans un domaine de température allant de 25 à 40 °C.

D'après les courbes des Fig.III.19 à Fig.III.22, nous constatons que la quantité de colorant adsorbée pour l'argile de Meghnia et celle de Semaoun, ne varie pratiquement pas dans l'intervalle de température considéré. D'autre part, Les résultats des argiles de Mostaghanem et COGB, montrent une diminution de la quantité du colorant adsorbée lorsque la température augmente entre 25 et 40°C. Ceci nous permis de dire que la température favorable à l'adsorption de colorant par les différentes argiles est de 25 °C, ce qui indique que nous somme bien en présence d'un phénomène physique.



**Fig.III.19.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Semaoun à différentes température en fonction du temps.

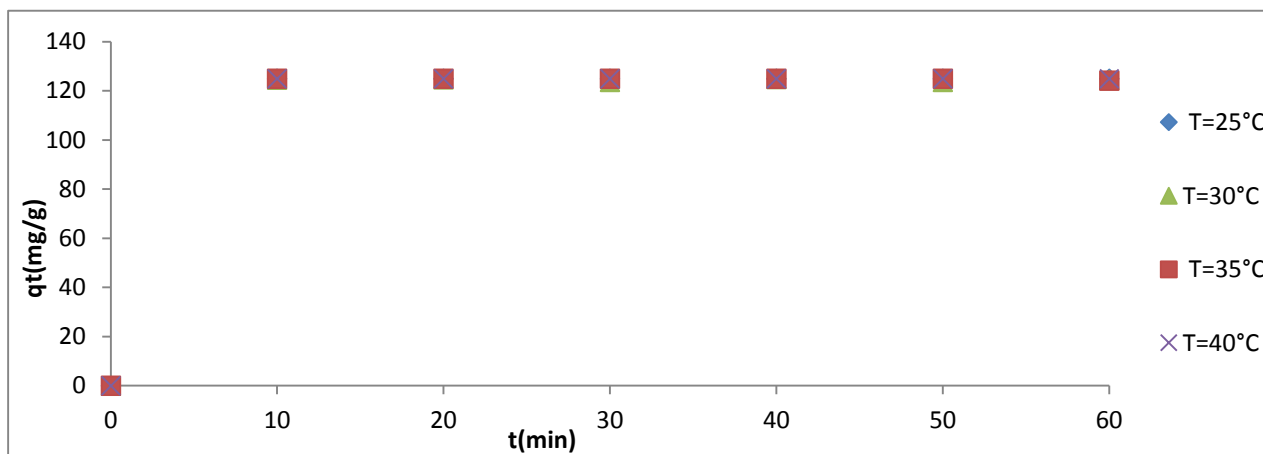
**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $pH=6$  et  $C_{BM} = 50$  mg/L.



**Fig.III.20.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de COGB à différentes température en fonction du temps.

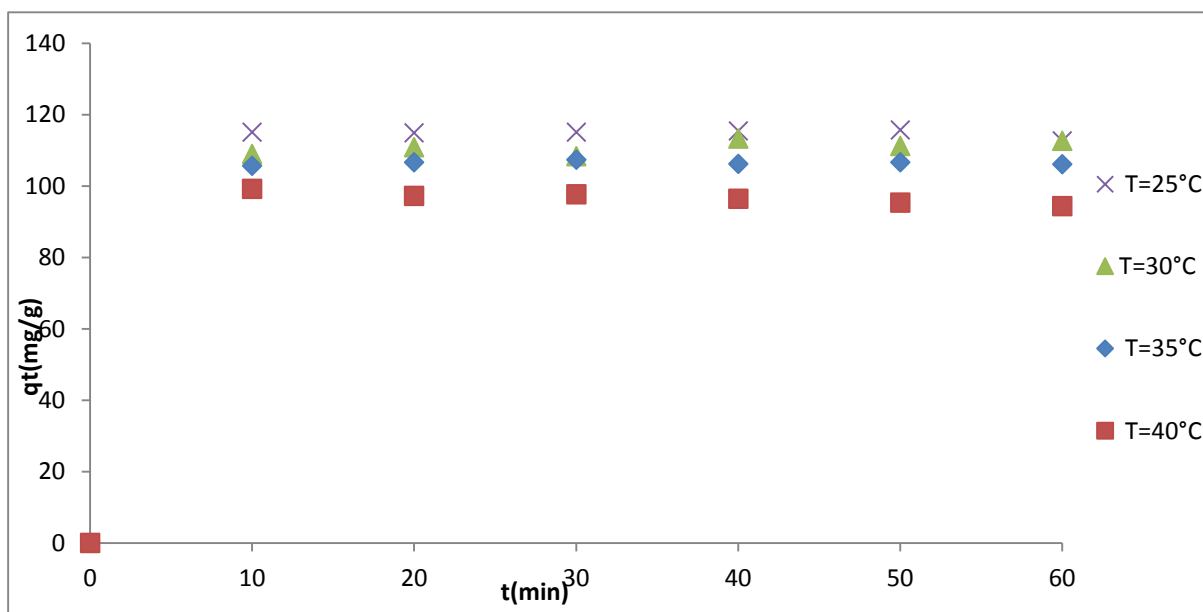
**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $pH=6$  et  $C_{BM} = 50$  mg/L.





**Fig.III.21.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Meghnia à différentes température en fonction du temps.

**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $pH=6$  et  $C_{BM} =50$  mg/L.



**Fig.III.22.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Mostaghanem à différentes température en fonction du temps.

**Conditions :**  $w=633$  tr/min,  $pH=6$  et  $C_{BM} =50$  mg/L.

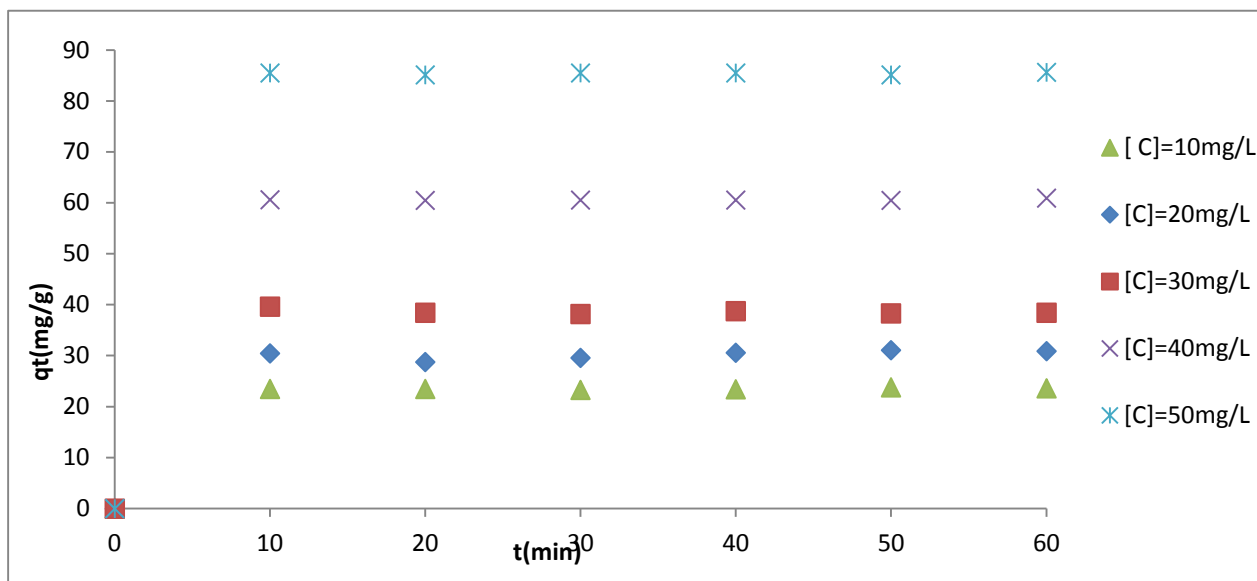
#### **III.2.1.4. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale sur la quantité de colorant adsorbée**

Pour déterminer le temps nécessaire pour éliminer la majeure partie de colorant, nous avons suivie la quantité de bleu de méthylène adsorbée en fonction du temps. L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est réalisée pour différentes concentrations en soluté en maintenant le pH des solutions à 6 pour une agitation de 633 tr/min et à 25 °C.

Les résultats obtenus révèlent que la fixation du colorant est assez rapide au début du processus et ralentit à l'approche de l'équilibre (Fig.III.23 à Fig.III.26). La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface des matériaux utilisés. La deuxième période, quant à elle, est caractérisée par une faible vitesse d'adsorption probablement due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première période deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et ceux adsorbés.

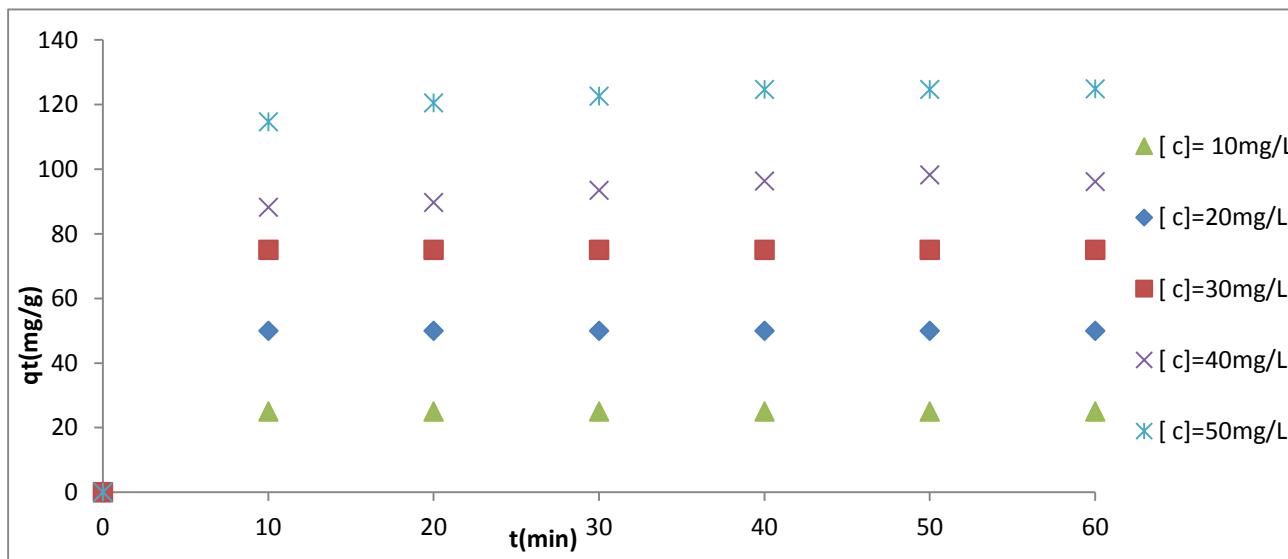
Ces résultats révèlent également que la quantité de colorant adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale de la solution. Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque  $C_0$  augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorants entre la solution et la surface de l'adsorbant.

La durée des essais a été fixée à 60 minutes afin de nous assurer que le phénomène de désorption des colorants n'apparaît pas avec l'allongement de la durée de contact adsorbant-adsorbat.



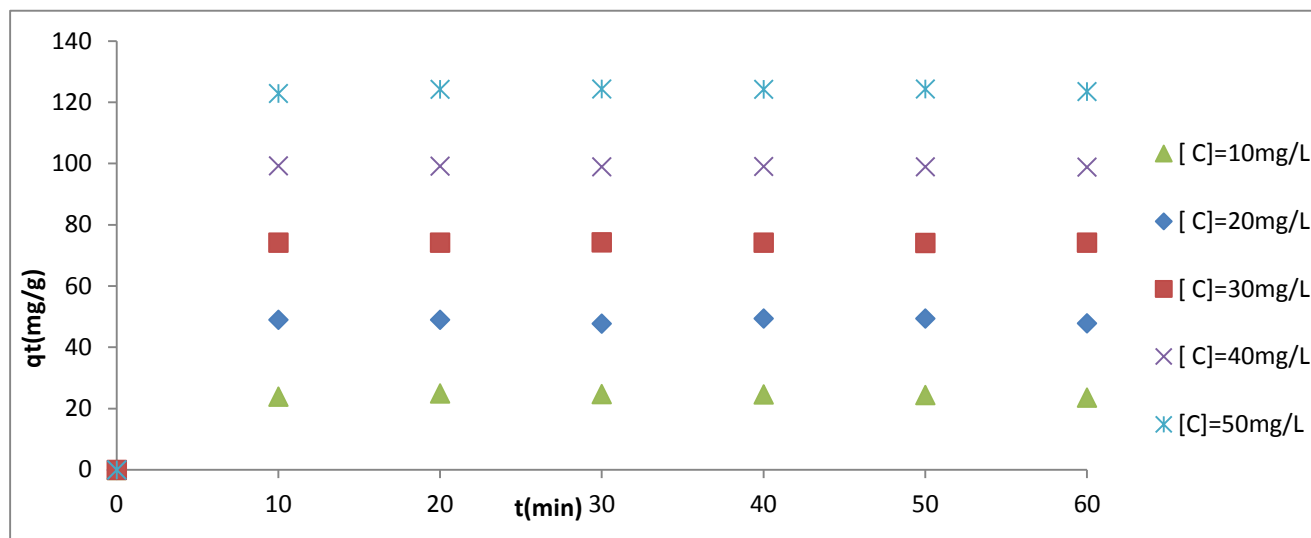
**Fig.III.23.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Semaoun à différentes température en fonction du temps.

**Conditions :** w=633 tr/min, pH=6 et T=25°C.



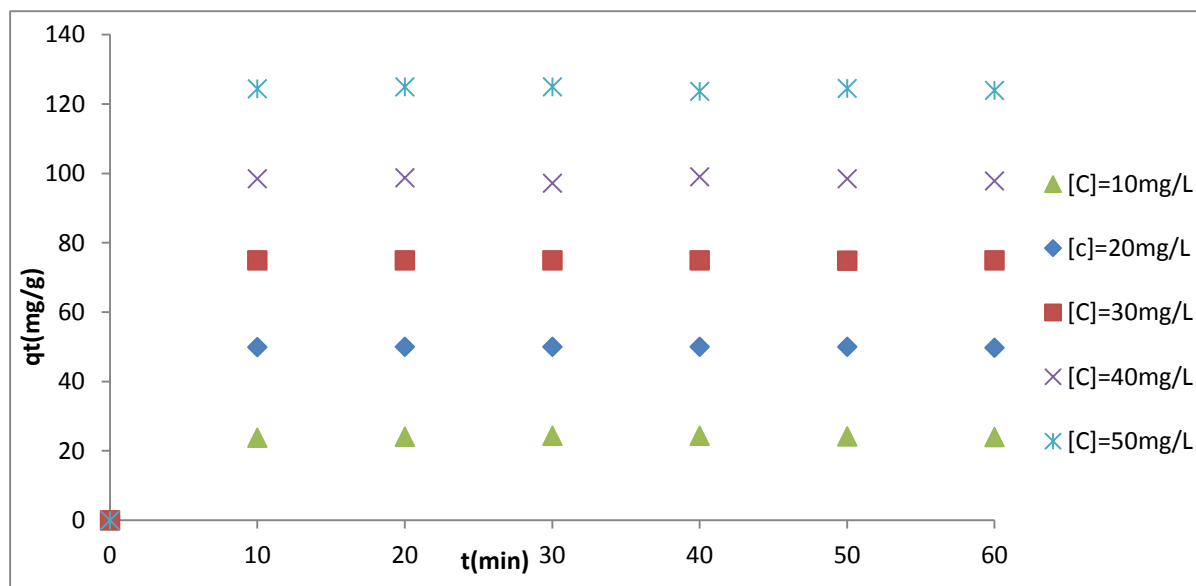
**Fig.III.24.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de COGB à différentes température en fonction du temps.

**Conditions :** w=633 tr/min, pH=6 et T=25°C



**Fig.III.25.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Meghnia à différentes température en fonction du temps.

**Conditions :** w=633 tr/min, pH=6 et T=25°C.



**Fig.III.26.** Evolution de la quantité du bleu de méthylène adsorbée par l’argile de Mostaghanem à différentes température en fonction du temps.

**Conditions :** w=633 tr/min, pH=6 et T=25°C.

### III.3. Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les différentes argiles a été étudiée à différentes concentrations en colorant afin de déterminer l'étape limitante, et de déterminer le temps au bout duquel la concentration n'évolue plus. Pour ce faire, nous avons testé les trois modèles décrits dans la partie théorique pour différentes concentrations initiales en bleu de méthylène à une température de 25°C.

#### III.3.1. Cinétique du 1<sup>er</sup> ordre

Pour examiner le mécanisme d'adsorption, nous avons déterminé les constantes de vitesse  $K_1$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites obtenues en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux III.6. et III.7.

**Tableau III.6:** Constantes calculées en utilisant une cinétique du premier ordre pour l'argile de Semaoun et COGB

C (mg /L)	Semaoun				COGB			
	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	$R^2$	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	$R^2$
10	23,47	27,24	0,2	0,244	25	3,09	0,103	0,930
20	31,12	77,41	0,24	0,29	50	1,23	0,052	0,756
30	38,67	8,29	0,36	0,34	75	1,49	0,070	0,375
40	68,87	3,42	0,04	0,24	98,175	37,71	0,074	0,375
50	85,62	2	0,04	0,14	124,86	50,40	0,042	0,375

**Tableau III.7:** Constantes calculées en utilisant une cinétique du premier ordre pour l'argile de Meghnia et Mostaghanem

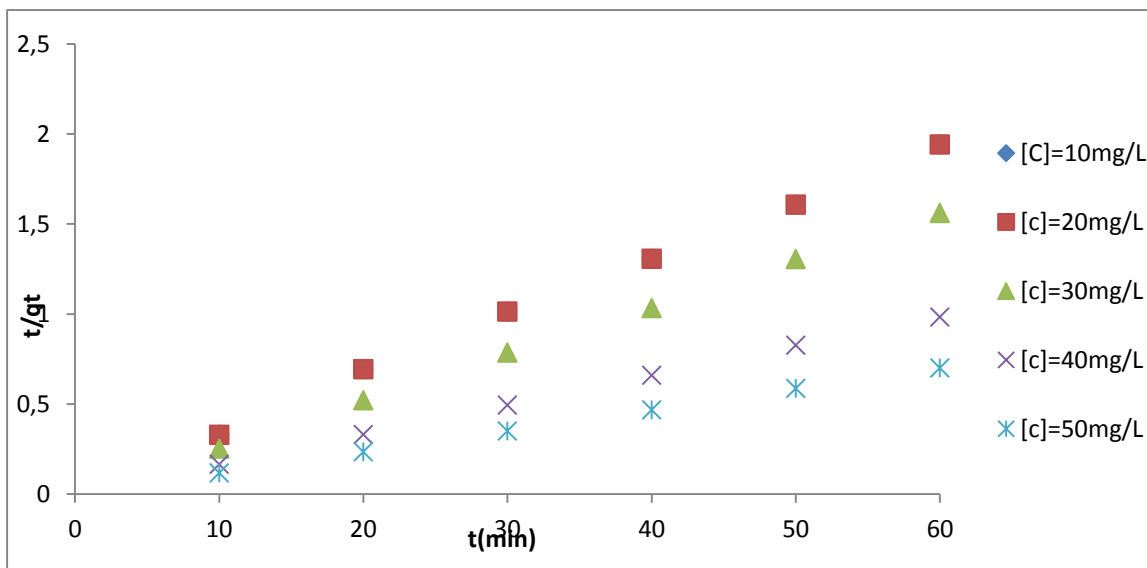
C (mg /L)	Meghnia				Mostaghanem			
	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	$R^2$	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	$R^2$
10	25	3,09	0,0275	0,096	24,36	2,515	0,0381	0,4149
20	49,42	1,23	0,0036	0,0218	50	1,37	0,064	0,3031
30	74,26	1,49	0,0471	0,3593	75	1,38	0,071	0,3175
40	99,26	37,71	0,0451	0,3071	99,04	10,17	0,0417	0,32
50	124,4	50,40	0,056	0,4068	124,56	2,515	0,0405	0,11

D'après les résultats obtenus des Tableau (III.6 et III.7.), on constate que les coefficients de corrélation des droites de lissage des point expérimentaux sont en générale très faibles et un écart important entre  $q_e^{exp}$  et  $q_e^{th}$  calculé à partir de l'ordonnée à l'origine de des droites. Ces résultats permettent de conclure que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène n'est pas du premier ordre.

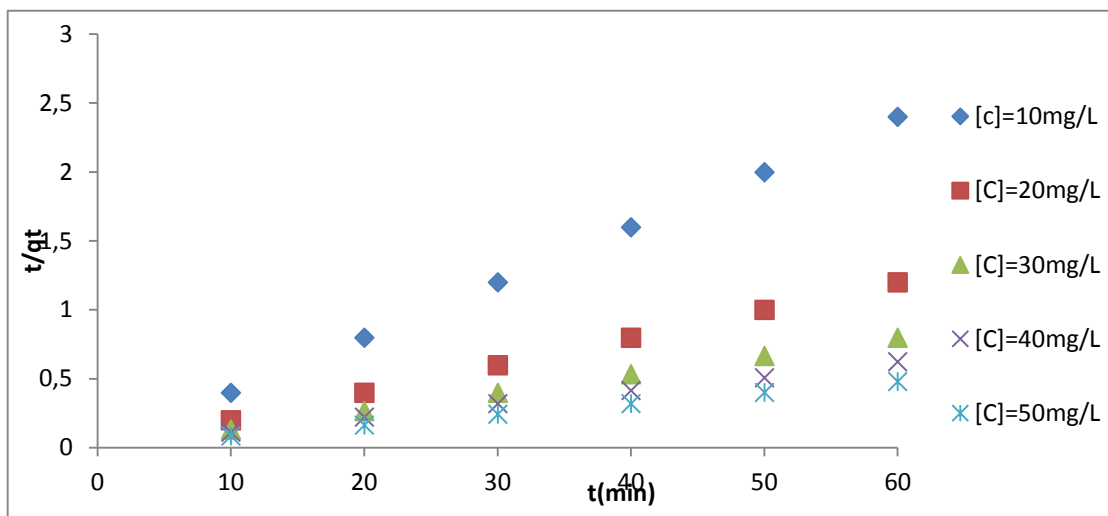
### III.3.2. Cinétique de second ordre

Nous avons également testé le modèle cinétique de pseudo-second ordre sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  (Fig.III.27. à Fig.III.30). Ces figures ont permis de calculer les constantes de vitesse  $K_2$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) des droites obtenus (Tableaux III.8 et III.9.)

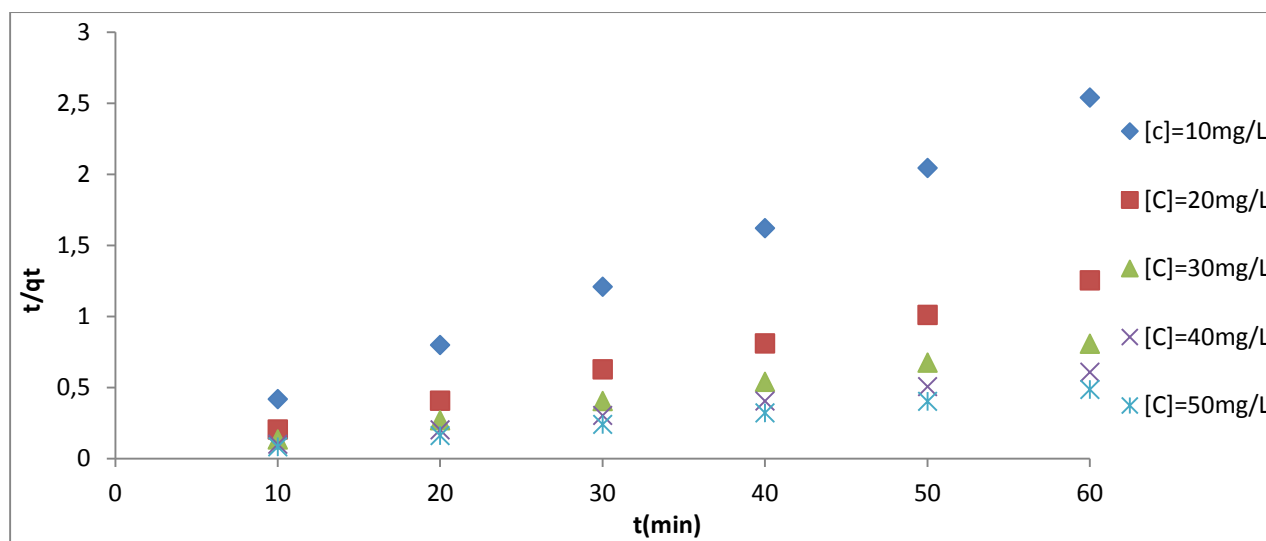
Les forts coefficients de corrélation ( $R^2 \geq 0,997$ ) des droites tracées en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  et le faible écart entre  $q_e^{exp}$  et  $q_e^{th}$  (Tableau III.8 et III.9.) nous permettent de conclure que la cinétique est du second ordre.



**Fig. III.27.** Cinétique d’adsorption du second ordre « bleu de méthylène » pour l’argile de Semaoun.

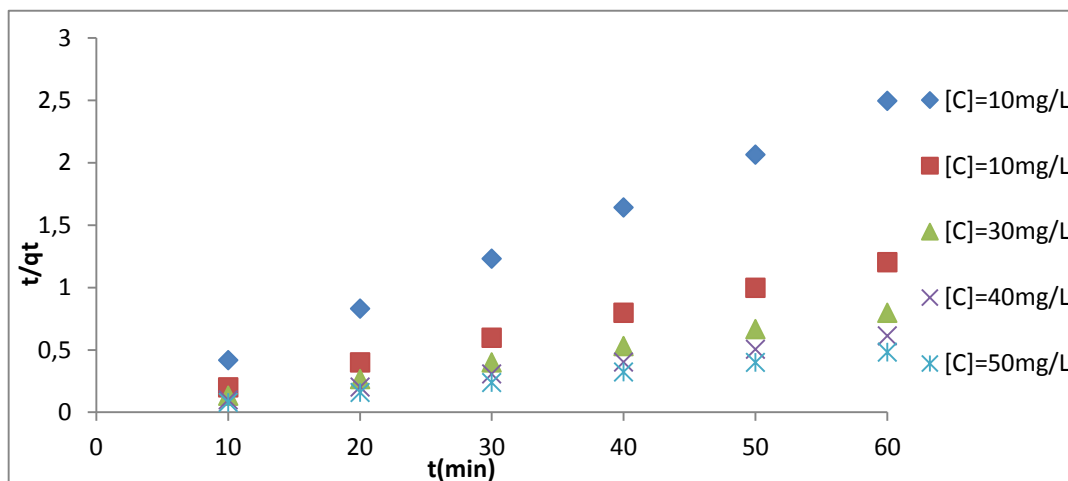


**Fig. III.28.** Cinétique d’adsorption du second ordre « bleu de méthylène » pour l’argile de COGB.



**Fig. III.29.** Cinétique d’adsorption du second ordre « bleu de méthylène » pour l’argile de Meghnia.





**Fig. III.30.** Cinétique d’adsorption du second ordre « bleu de méthylène » pour l’argile de Mostaghanem.

**Tableau III.8.** Constantes calculées en utilisant une cinétique du second ordre pour l’argile de Semaoun et COGB.

C (mg /L)	Semaoun				COGB			
	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	R <sup>2</sup>	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	R <sup>2</sup>
10	23,62	23,75	0,041	1	25	25	0,012	1
20	31,12	31,84	0,032	0,998	50	50	0,02	1
30	38,67	38,31	0,026	0,999	75	75,18	0,013	1
40	68,87	60,97	0,016	0,999	98,17	100	0,01	0,999
50	85,62	85,47	0,011	1	124,86	128,20	0,0086	1

**Tableau III.9.** Constantes calculées en utilisant une cinétique du second ordre pour l'argile de Meghnia et Mostaghanem.

C (mg /L)	Meghnia				Mostaghanem			
	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	R <sup>2</sup>	$q_e^{exp}$	$q_e^{th}$	K1	R <sup>2</sup>
10	25	23,69	21,10	0,9998	24,377	24,15	1,14	0,9998
20	49,42	48,30	12,36	0,9983	50	49,75	3,46	1
30	74,26	74,07	1,64	1	75	75,18	0,56	1
40	99,26	99,00	98,99	1	99,04	98,03	6,72	0,9998
50	124,4	123,45	3,44	0,9999	124,56	123,45	16,6	0,9998

### III.2.3. Modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris

Modèle dans lequel la quantité adsorbée est reliée au temps a été proposé par Weber et Morris.

Il s'exprime comme suit

$$q_t = K_{IP}t^{0.5} + C \quad (III.2)$$

Avec :

$K_{IP}$ : constante de diffusion intraparticulaire ;

$C$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

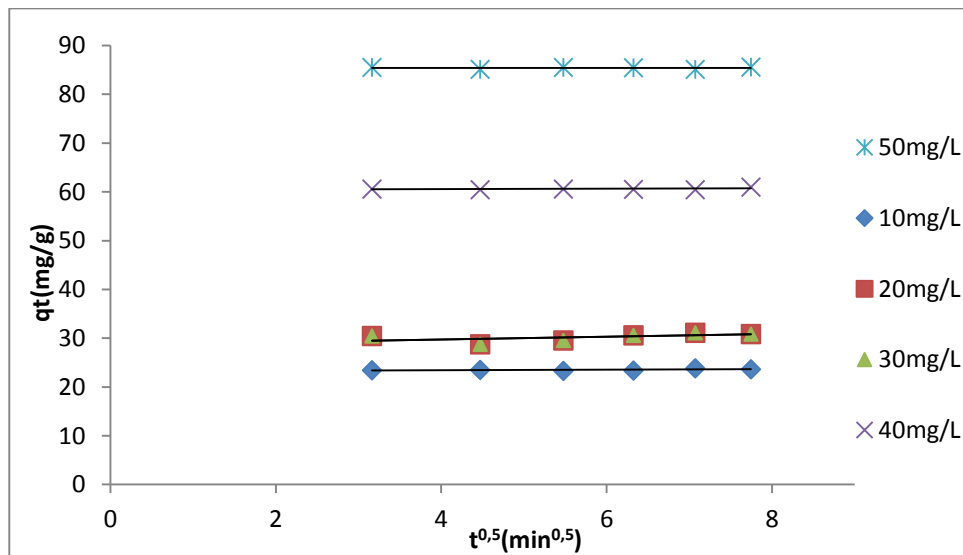
Si la représentation de la quantité adsorbée  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes influents sur la cinétique d'adsorption. C'est le cas des systèmes étudiés.

Les Fig.III.31. à Fig.III.34. Représentent les cinétiques d'adsorption de colorant testé sur les différentes argiles selon ce modèle, pour les différentes concentrations initiales à 25 °C.

Toutes les figures, présentent un segment de droite. Ce dernier est relatif à la diffusion du soluté dans les pores du matériau. Les pentes de ces droites donnent les constantes de vitesse  $K_{IP}$ .

La déviation des droites obtenues par rapport à l'origine, pour les différents systèmes d'adsorption représente l'effet de la diffusion à travers l'épaisseur du film entourant les particules de l'adsorbant testé. Plus  $C$  est grand, plus important sera l'effet du transfert de masse dans le film sur la cinétique du processus.

Les valeurs des constantes de vitesse pour les différents systèmes d'adsorption étudiés sont rassemblées dans le tableau III.10 .



**Fig.III. 31.** Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  pour l'argile de Semaoun .

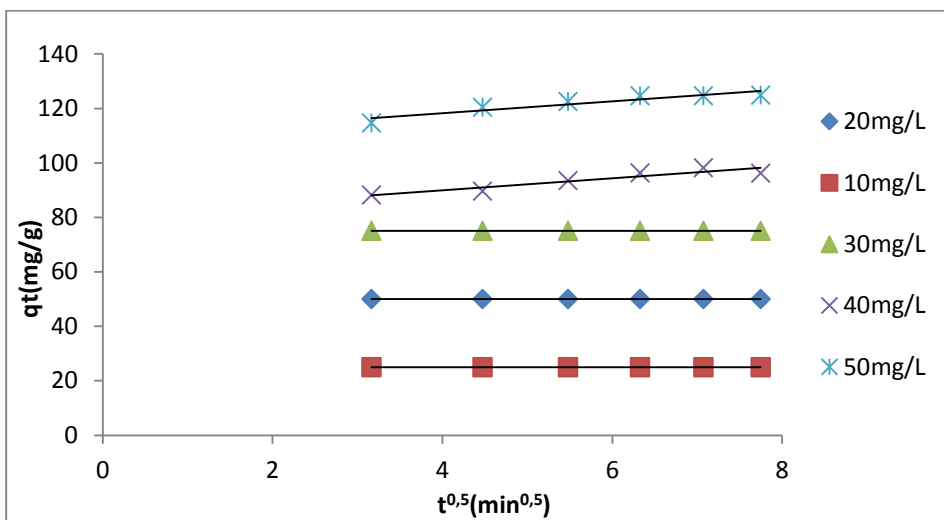


Fig. III. 32. Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  pour l'argile de COGB.

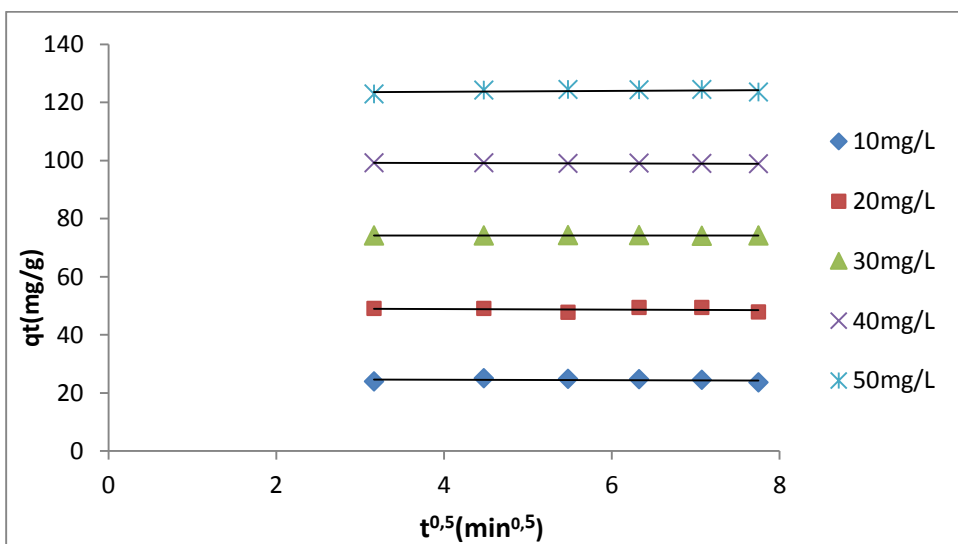
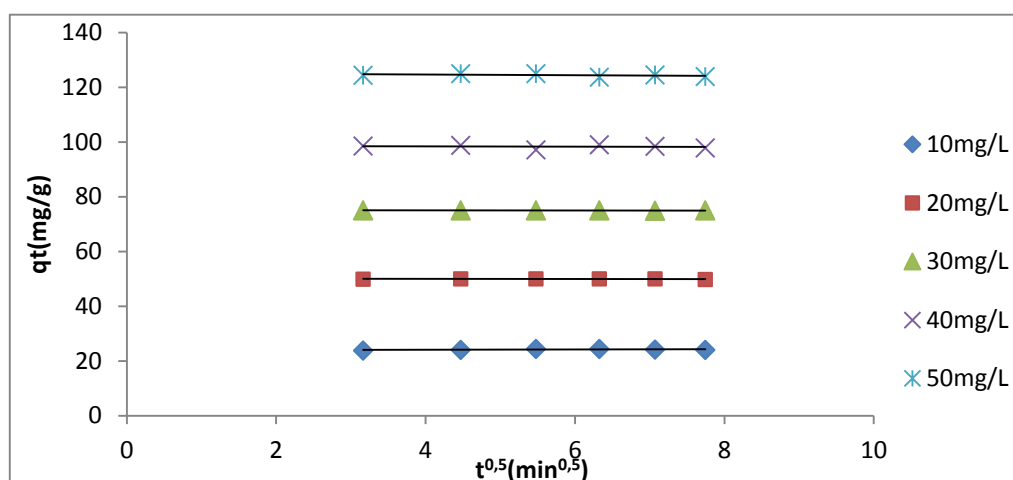


Fig. III. 33. Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  pour l'argile de Meghnia



**Fig. III. 34.** Représentation de la quantité du bleu de méthylène adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  pour l’argile de Mostaghanem

**Tableau III.10.** Constantes calculées en utilisant le modèle intra particulaire « Bleu de méthylène » pour l’argile de Semaoun, COGB, Meghnia et Mostaghanem.

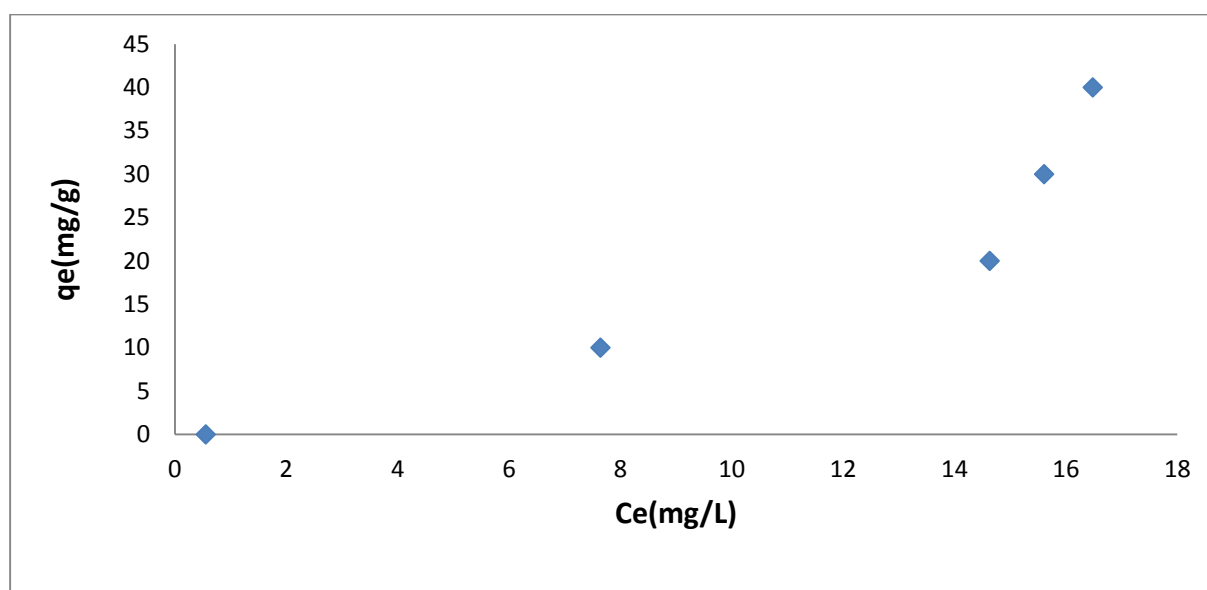
C <sub>0</sub> (ppm)	Semaoun		COGB		Meghnia		Mostaghanem	
	K <sub>IP</sub> (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-0,5</sup> )	C	K <sub>IP</sub> (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-0,5</sup> )	C	K <sub>IP</sub> (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-0,5</sup> )	C	K <sub>IP</sub> (mg.g <sup>-1</sup> . min <sup>-0,5</sup> )	C
10	0,0512	23,23	0	25	0.032	25	0.056	23,81
20	0,2887	28,59	0	50	0.41	49,30	0.046	50,03
30	0,2098	39,81	0	75	0.035	74,28	0.015	74,28
40	0,0458	60,36	2,20	81,13	0.084	99,51	0.387	98,73
50	0,1119	85,37	2,18	109,51	0.34	123,1	0.311	125,29

### III.3. Isothermes d'adsorption

La représentation de la répartition à l'équilibre (60 minutes) du bleu de méthylène en solution aqueuse et ceux retenus par les matériaux testés, conduit aux tracés des isothermes d'adsorption (Fig. III.35 à Fig.III.38 ) obtenues dans les conditions suivantes : température 25°C, pH=6 et vitesse d'agitation de 633 tr/min.

L'allure des isothermes sont de type S d'après la classification de Gilles et al. [13] pour les trois argiles Semaoun, Meghnia et Mostaghanem, par contre pour l'argile COGB l'allure de l'isotherme est de type H. La forme de ces isothermes indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini du solide, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule du colorant et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.

Au vu des isothermes obtenues, nous constatons que l'argile de COGB a une meilleure affinité du bleu de méthylène, que les trois autres argiles à savoir Meghnia, Mostaghanem et Semaoun.



**Fig. III.35.** Isothermes d'adsorption « argile de Semaoun ».

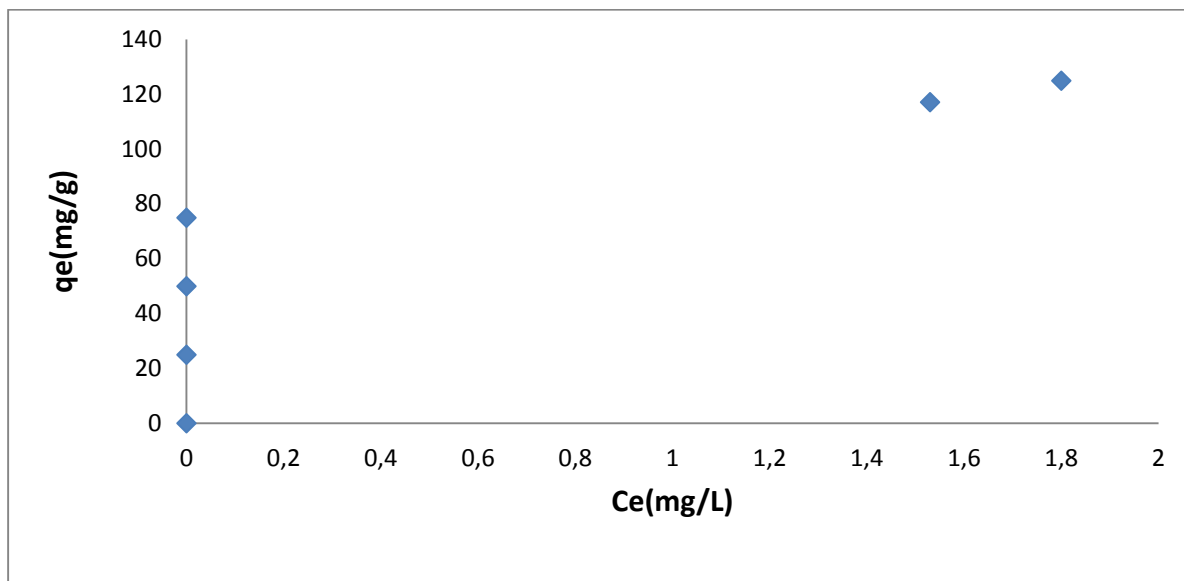


Fig III.36. Isothermes d'adsorption « argile de COGB ».

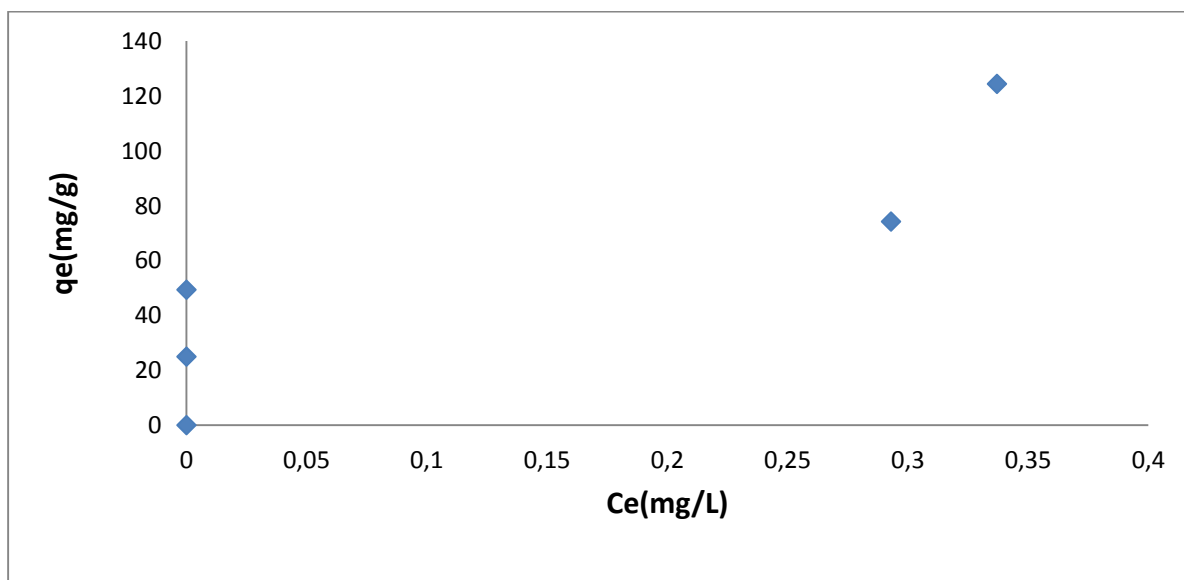
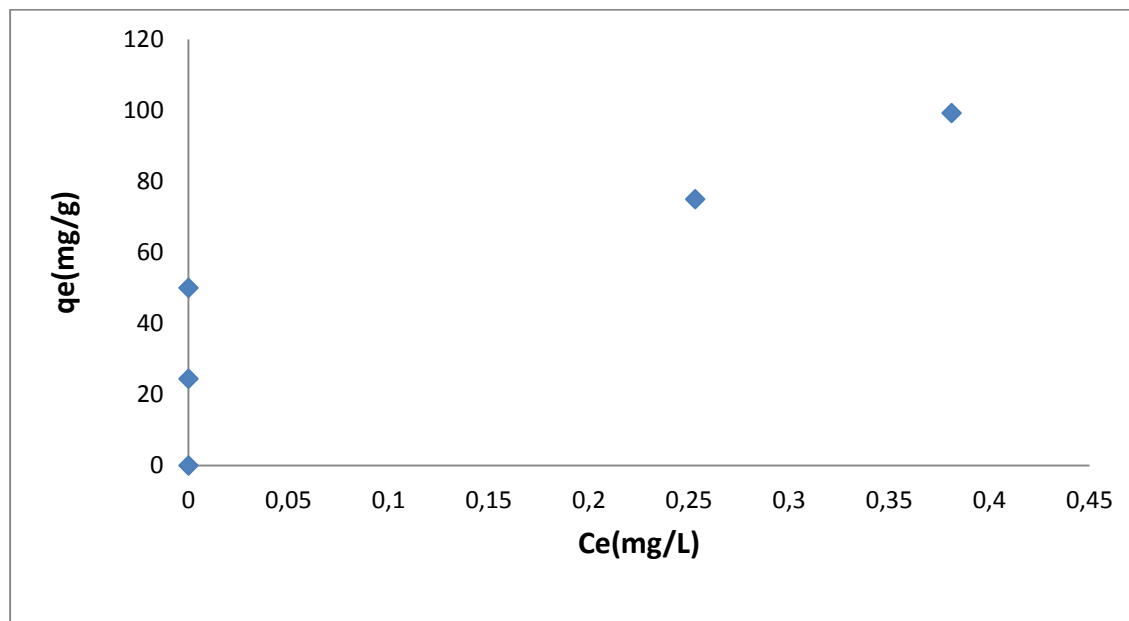


Fig. III.37. Isothermes d'adsorption « argile de Meghnia ».



**Fig.III.38.** Isothermes d’adsorption « argile de Mostaghanem ».

**III.4.Modélisation des isothermes d’adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l’interaction entre l'adsorbat et la surface de l’adsorbant. A cet effet, nous avons fait appel à différents modèles décrits dans la littérature (tableau III.11.).

**Tableau.III.11 :** Equations des différents modèles testés

Modèles	Equations
Langmuir	$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$



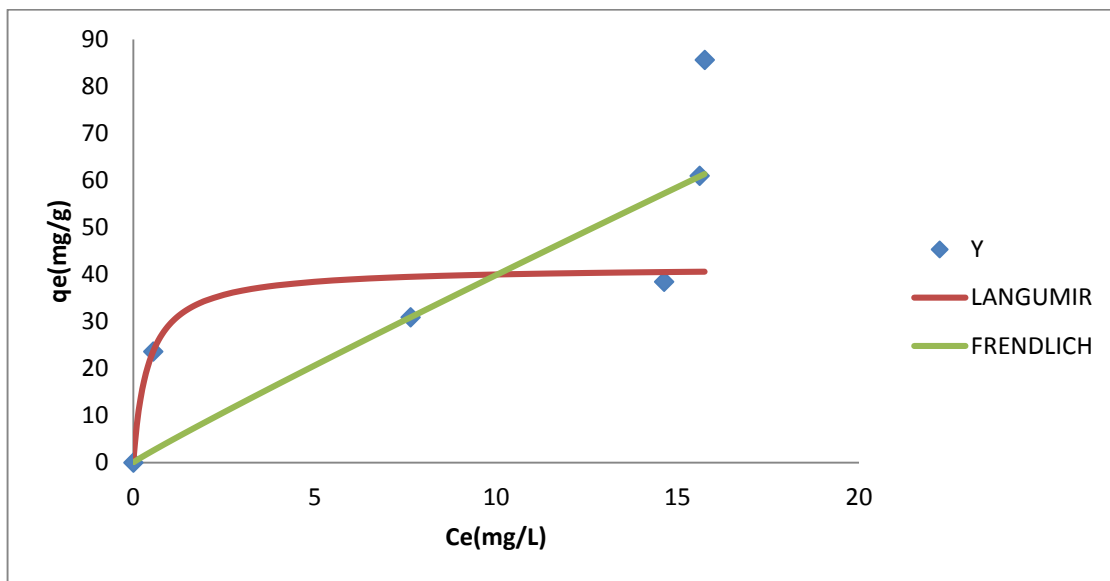
Afin de déterminer les constantes de ces modèles, nous avons procédé par la méthode non linéaire en utilisant la fonction Solveur du Microsoft Excel. Cette technique est une méthode mathématiquement rigoureuse qui utilise l'équation du modèle sous sa forme d'origine (non linéaire).

Les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ont été déterminés en minimisant la somme des erreurs absolues en utilisant le solveur (Microsoft Excel) comme logiciel (tableau III.12.).

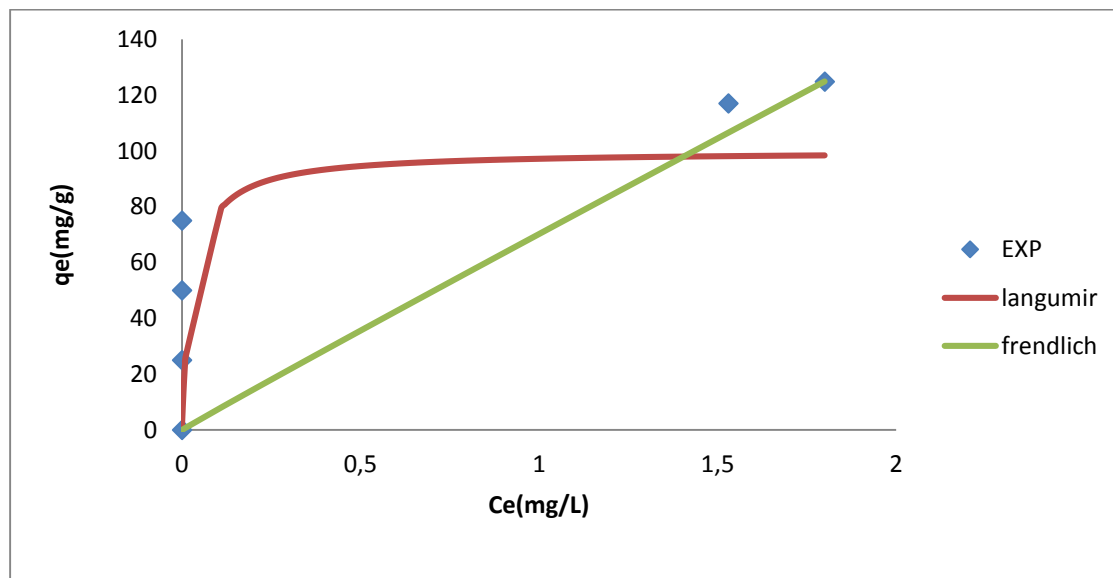
**Tableau III.12.** Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich, pour l'adsorption du colorant testé sur les argiles.

Matériaux		Argile de Semaoun	Argile COGB	Argile de Meghnia	Argile de Mostaghanem
Langmuir	$q_m$	40	100	84,59	110,13
	$K_L$	2,62	35,16	50,77	23,88
	$R^2$	0,26	0,74	0,65	0,67
Freundlich	$K_F$	4,46	70,19	129,51	229,08
	$1/n$	0,95	0,98	0,4	0,87
	$R^2$	0,52	0,77	0,65	0,73

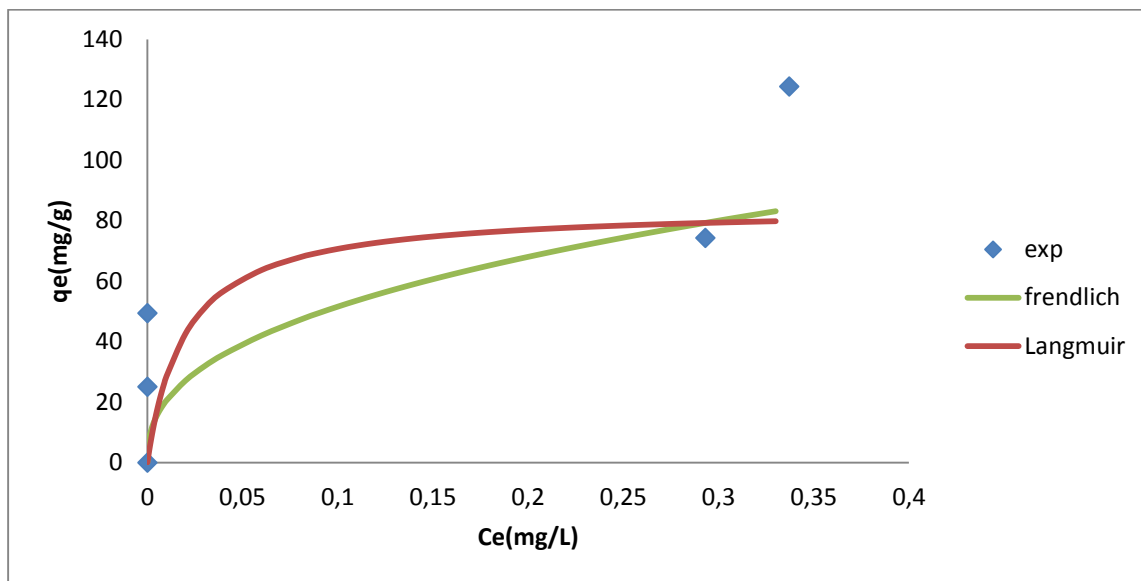
La comparaison des différentes isothermes théoriques à l'isotherme expérimentale (Fig.III.39 à Fig.III.42) indique qu'aucun des deux modèles (Langmuir et Freundlich) ne décrit de manière satisfaisante l'adsorption du bleu de méthylène sur les différents matériaux testés. Il faudrait faire appel à d'autres modèles mathématiques qui pourraient décrire au mieux l'adsorption du bleu de méthylène.



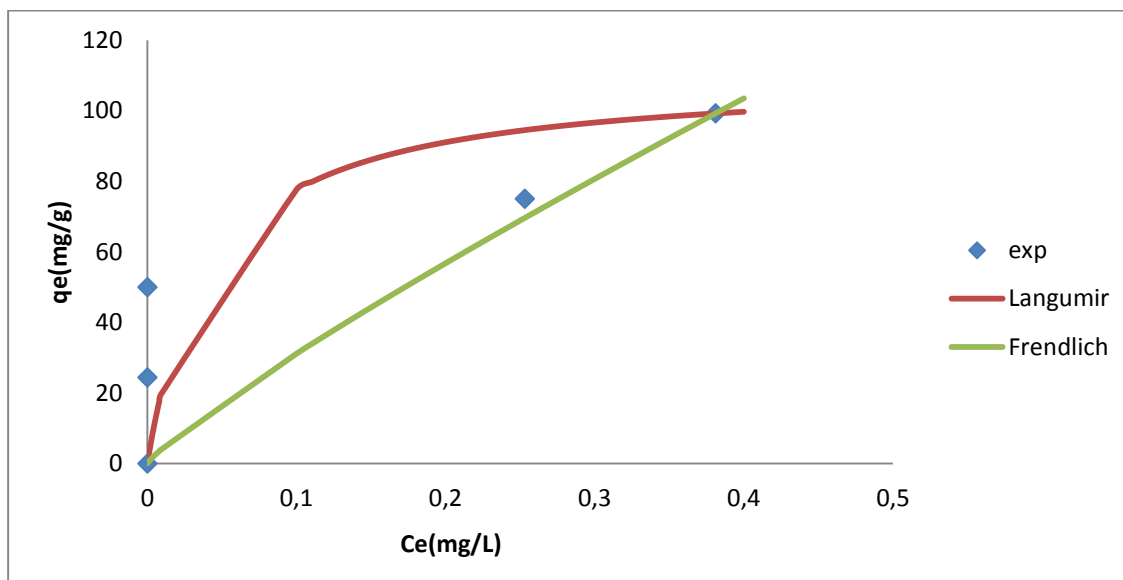
**Fig.III.39.** La comparaison des différentes isothermes théoriques à l’isotherme expérimentale « argile de Semaoun ».



**Fig.III.40.** La comparaison des différentes isothermes théoriques à l’isotherme expérimentale « argile commerciale(COGB) ».



**Fig.III.41.** La comparaison des différentes isothermes théoriques à l’isotherme expérimentale « argile de Meghnia ».



**Fig.III.42.** La comparaison des différentes isothermes théoriques à l’isotherme expérimentale « argile de Mostaghanem ».

# INTRODUCTION

### CONCLUSION GENERALE

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de master réalisé au laboratoire de chimie des surfaces et thermodynamique du département de Génie des procédés n'est pas fortuit puisqu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement. En effet, notre environnement est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. La valorisation d'une partie de ces déchets pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures.

L'étude de l'influence de la concentration en agent d'oxydation  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  et  $NaOH$  et de la température d'oxydation – argile de semaoon sur l'adsorption de colorant testé a montré que les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues avec l'argile non modifié. Ce résultat nous a permis non seulement de réduire le coût de revient du produit, mais également d'augmenter le rendement du processus de récupération de colorant textiles en question.

Les essais réalisés dans un réacteur agité fermé ont permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse. Nous avons limitée cette étude à l'influence du temps de contact adsorbant-adsorbat, de la concentration initiale en colorant, la concentration de la suspension, la température de la solution et le pH.

Nos expériences ont donc été réalisées en maintenant les paramètres suivants constants :

- La durée de contact adsorbant-adsorbant à 60 minutes;
- Le volume de la solution traité à 250 mL ;
- La vitesse d'agitation du mélange réactionnel à 633 tr/min.

Les résultats obtenus ont montré que la quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact adsorbant-adsorbant et cela quelle que soit la concentration initiale en colorant. Concernant l'influence de la concentration initiale en colorant ( $C_0$ ) sur la quantité adsorbée, nous avons constaté que cette dernière augmente avec l'augmentation de  $C_0$ . Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque  $C_0$  augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant.

## CONCLUSION GENERALE

---

Le pH de la solution est un facteur très important car d'une part, il affecte la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes. pH 6 est celui qui donne le meilleur rendement pour les deux systèmes étudiés.

L'étude de l'influence de la concentration de la suspension sur l'adsorption du bleu de méthylène a montré que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la concentration en matériau, donc l'optimum est obtenu pour une concentration de la suspension de 0,1 g/250mL.

L'étude de l'influence de la température a montré que la capacité d'adsorption de colorant ne varie pratiquement pas dans l'intervalle de température considéré. Ce qui indique que nous sommes bien en présence d'un phénomène physique.

Pour la cinétique d'adsorption, les modèles de pseudo-premier ordre et le modèle second-ordre ainsi que le modèle intraparticulaire ont été testés. Le modèle second-ordre est celui qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption.

Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en colorant ont permis de tracer les isothermes d'adsorption. Ces dernières sont de type S pour les trois argiles Meghnia, Semaoun et Mostaghanem par contre pour celle de COGB elle est de type H. L'application des modèles de Langmuir et Freundlich a révélé que le modèle de Langmuir est celui qui décrit de manière très satisfaisante l'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux testés. Ces résultats indiquent que les surfaces de ces matériaux sont énergétiquement homogènes.

En guise de perspectives, il nous paraît intéressant de poursuivre cette étude en faisant varier d'autres paramètres susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption telle que la granulométrie, de tester d'autres colorants et d'utiliser un réacteur tubulaire à lit fixe fonctionnant en circuit ouvert.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] ECKEN FELDER.WW-Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, techniques et documentation LAVOISIER PARIS. Edition 1982.
- [2] Robert Thomazeau – station d'épuration eaux potables-eaux usées, précis théorique et technologique Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER 1981.
- [3] dégréement/Mémento technique de l'eau Paris 1978.
- [4] F. BERNE, J.Cordonnier. Industriel water treatment. Edition technip Paris 1995.
- [5] Springer Verlay, Technologie des eaux résiduaires, Paris 1990.
- [6] MG. Miquel, les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. France 2001.
- [7] Gérard Gros Claude. l'eau usage et polluants coord tome 2 intra 1999.
- [8] Colas R. La pollution des eaux coll « Que fais-je ? » PUF Paris 4<sup>ème</sup> Edition, 1977.
- [9] Zhenwang L, Zhenlu C , Jianyan L, 15<sup>th</sup> world conference on non destructive testing,15-21 October(2000).
- [10] Bauer C, Jacques P, Kalt A, J Photochem. Photobiol (2001).
- [11] A. Errougani, fabrication et expérimentation d'un réfrigérateur solaire à adsorption utilisant le couple charbon actif-méthanol dans le site de rabat. Thèse de doctorat, Université Agadir, 2007.
- [12] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat, Université Agadir, 2008.
- [13] O. Bouras, propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université Limoges, 2003.
- [14] T.S.Anirudhan, M.Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay(organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, process safety and environmental protect, 95(2015) 215-225.
- [15] M. Dogan, Y. Ozdemir, M. Alkan, adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite. Dyes and Pigments 75 (2007) 701-713.

- [16] E. I. Unuabonah, G. U. Adie, L. O. Onah, O. G. Adeyemi, Multistage optimization of the adsorption of methylene blue dye onto defatted *Carica papaya* seeds. *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 567–579.
- [17] X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, Q. Zhang, Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution. *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1115–1122.
- [18] N. Barka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait ichou, Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif. *COVAPHOS* 4 (2006) 195-203.
- [19] T. Tokimoto, N. Kawasaki, T. Nakamura, J. Akutagawa, S. Tanada, Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetal biomass. *Journal of Colloid and Interface science* 281 (2005) 56-61.
- [20] S. Wang, H. Li, Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. *Dyes and Pigments* 72 (2007) 308-314.
- [21] M. Belmouden, contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols. Thèse de doctorat, Université agadir, 2000.
- [22] C. H. Giles, D. Smith, a general treatment and classification of the solute adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 47 (1974) 755-765.
- [23] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1058.
- [24] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Using Leaves of Date Trees As an Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1804–1812.
- [25] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Aït-Amar, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 3031–3039.



- [26] F. Boudrahem, A. Soualah, F. Aissani-Benissad, Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1946–1955.
- [27] A. B. Perez, V. Meseguer, J. F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Llorens, Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials B139* (2007) 122–131.
- [28] Y. S. Ho, Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods. *Polish Journal of Environmental Studies* 15 (2006) 81-86.
- [29] I. Yahiaoui, A. Belattaf, F. Aissani-Benissad, L. Yahia cherif, Full factorial design applied to a biosorption of lead (II) ions from aqueous solution using brewer's yeast (*saccharomyces cerevisiae*). *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 3999–4005.
- [30] L. Khenniche, F. Aissani, Preparation and Characterization of Carbons from Coffee Residue: Adsorption of Salicylic Acid on the Prepared Carbons. *Journal of Chemical and Engineering Data* 55 (2010) 728–734.
- [31] R.C. Mackenzie, *De Natura lutorum*, proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clays Miner, Pergamon press, 1963.
- [32] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay Mineral : Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *CLAYS and Clays miner*, 43, 1995, 255.
- [33] S.W. Bailey, summary of Recommendations of AIPEA nomenclature Committee, *Clays and Clays Miners*, 28, 1980, 73.
- [34] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, 1988.
- [35] S. KHERBOUCHE, « Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane », mémoire Master, TLEMSEN, 2011 .
- [36] A. Ruellan. J. Dletang, « les phénomènes d'échange de cations et d'anion dans les sols » , Orstom, Paris, 1997.
- [37] J. Mering , « Gonflement, dispersion et hydratation des argiles », Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, 1978.
- [38] M. EL-BAtouti, O.M. Sadek, F.F. Assaad, « Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral », *J. Colloid interf. Sci.*, 259, 2003, 233.
- [39] N. BLAIDI « préparation de la bentonite de maghnia Intercalée au titane et /ou vanadium . Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane », mémoire Magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemsen, 2010.

- [40] N. BOUGDAH « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », mémoire magister, Skikda, 2007 .
- [41] E. G. Garrido-Ramirez, B. K. Theng, M. L. Mora, "clay and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in fenton-like reaction-As review", *Appl. Clay Sci.*, 47, 2010, 182.
- [42] J. Herney-Ramirez, M. A. Vincente, L. Madeirac, "heterogeneous photo-fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review", *Appl. Catal. B, Environ.*, 98, 2010, 10.
- [43] P. Komadel, J. Madejova, "Acid activation of clay minerals", in *Handbook of Clay Science*, Elsevier, 2006.
- [44] M. Onal, Y. Sarikaya, "preparation and characterization of acid-activated bentonite powders", *Powder Technol.*, 172, 2007, 14.
- [45] A. C. K. Yip, F. L. Y. Lam, X. Hu, "Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-fenton-like oxidation of textile organic pollutants", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2005, 7983.
- [46] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 1945-1955.

## **Résumé**

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à éliminer un colorant (bleu de méthylène) par des argiles naturelles à savoir l'argile d'origine de Semaoun, l'argile de la région de Meghnia, l'argile fournie par COGB et l'argile de Mostaghanem.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres expérimentaux à savoir, le pH, la température, la concentration de la suspension et la concentration initiale du colorant et la durée de temps de contact.

Nous avons suivi la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur ces argiles et déterminer les isothermes correspondantes.

.