

## ***Introduction générale***

Les rejets industriels dans les domaines énergétiques, de la production, de la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, du prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement dans toutes ses composantes, air, eau et sol. Les effluents de ces activités sont chargés en produits chimiques très toxiques qui sont dans leur grande partie non biodégradables. Des directives de l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE), obligent tous les industriels à réduire fortement aussi bien les émissions atmosphériques que les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles [1].

L'accumulation des colorants dans les eaux usées des industries comme les textiles, le papier, les cosmétiques, le caoutchouc et les plastiques a été considérée comme une source importante de pollution de l'eau. Les colorants réactifs et les colorants anioniques, sont les plus couramment utilisés à leur fourniture de couleurs vives, une excellente solidité des couleurs et application facile [2].

Le méthylorange est un colorant anionique azoïque soluble dans l'eau et cancérigène et est largement utilisé dans les industries textiles, dans la fabrication de papier d'impression et dans les laboratoires de recherche. Il est également métabolisé en amines aromatiques par des micro-organismes intestinaux, ce colorant est stable, présente une faible biodégradabilité, il est donc difficile de l'éliminer des solutions aqueuses par des méthodes traditionnelles [3].

Adsorption est la méthode la plus courante pour éliminer les colorants des eaux usées. Le charbon actif était l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption. Ces dernières années, des adsorbants plus économiques à la base d'argile ont été utilisés à la place du charbon actif.

Les couches silicatées, du groupe smectite telle que la montmorillonite sont naturellement les matériaux couramment utilisés dans la préparation argiles intercalées, en raison de l'abondance de leurs gisements naturels, leur prix de revient, la simplicité de leur préparation et de leur utilisation, de leurs faibles densités de charge et de leurs capacités de gonflement, leurs propriétés hydrophobiques [3].

Dans ce contexte, les montmorillonites intercalées par CTAB dans le présent travail sont basées sur l'usage de la bentonite provenant de gisement de Roussel Maghnia (Maghnia à l'ouest d'Algérie).

Nous avons en premier lieu, présenté une étude bibliographique traitant les points suivants : industrie textile et colorants, les argiles et argiles intercalées et enfin une partie sur l'adsorption

Dans la deuxième partie, sont présentés les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, préparation des adsorbants à base de la montmorillonite intercalée par tension actif CTAB.

La troisième grande partie est consacrée à la présentation et discussions des différents résultats obtenus concernant la mise en œuvre des tests d'adsorption du colorant du méthylorange à savoir :

- Influence du temps de contact sur l'adsorption
- Influence du pH sur l'adsorption
- Détermination de la quantité optimale des adsorbants
- Influence de la température sur l'adsorption
- Influence de la concentration initiale de MO sur l'adsorption

Les propriétés adsorptives de ce matériel dans l'adsorption de méthylorange, ont été comparées à celles de la montmorillonite sodique.

Et enfin, nous avons terminé notre travail par une conclusion.

## Chapitre I : généralité sur les colorants

### I.1. Introduction

La grande diversité des industries textiles par les fibres à traiter (naturelles, artificielles, etc.), les procédés de teinture (en fils, en pièces, etc.) et les produits utilisés (colorants en particulier) se répercute sur la nature et la masse de pollution rejetée. L'activité mécanique n'engendre qu'une très faible pollution à l'exception de celle provenant des ateliers de peignage et de lavage des laines. Les pesticides sont parfois utilisés pour la préservation des fibres naturelles et ceux-ci sont transférés dans les rejets d'eau durant les opérations de lavage et de récupération. Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte [4,5].

### I.2. Industrie textile

L'industrie textile comprend l'ensemble du processus en partant des fibres jusqu'au produit fini. Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants [6].

- a) **Adoucissement** : ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres).
- b) **Traitement** : des eaux d'alimentations des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.
- c) **Déminéralisation** : des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions).

### I.3. Colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes /an dont 140 000 tonnes /an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70 de l'utilisation de colorants [7].

#### I.3.1. Revue bibliographique

Ce n'est qu'en 1856, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique. Qu'il appelle 'mauve' (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [8].

#### I.3.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structure aromatiques conjuguées (cycles benzéniques anthracène peryléne, etc.) Ces colorantes sont présentés dans le tableau (I.1).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (380 à 750), en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion [9].

- a) **Chromophores** : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- b) **Auxochromes** : ce sont des groupements saturés qui lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifiant la longueur d'onde et l'intensité du maximum d'absorption.

**Tableau I.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes [10].

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

### I.3.3. Classification

Les colorants peuvent être soit inorganique ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorantes peut être faite selon leur structure chimique ou selon le domaine d'application [11].

#### I.3.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau (I.1) ci-dessus)

##### a) Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Grises qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore ( $-N=N-$ ) a été découvert par P. Grises en 1858. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly azoïques. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques [12].

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [13,14].

##### b) Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et

tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [15].

#### c) Colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille. [16].

#### d) Colorants phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome centrale de cuivre. 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 est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable [17].

#### e) Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [17].

**f) Colorantes xanthènes**

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [18,19].

**g) Colorants nitrés et nitrosés**

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). [20].

**I.3.3.2. Classification selon le domaine d'application (tinctoriale)**

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant -substrat est du type ionique, hydrogène, de Vander Waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [10].

**a) Colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes 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. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [21].

**b) Colorants basiques ou cationiques**

Sont des sels d'amines organiques, 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. 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 [21].

**c) Colorants de cuve**

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation insitu 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 [21].

**d) Colorants directs**

Ils contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [22].

**e) Colorants à mordants**

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [10].

**f) Colorants développés ou azoïques**

Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол ou copulant. 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 [22].

**g) Colorants dispersés**

Sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer [23].

**h) Colorants au soufre**

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [15].



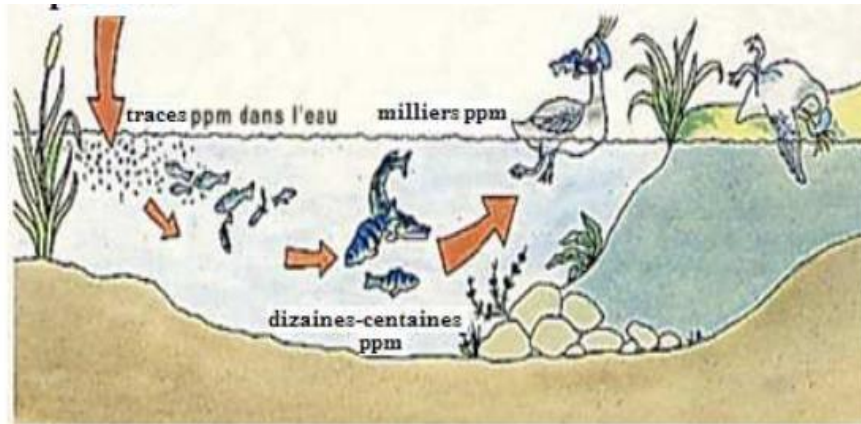
### **i) Colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactif assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. La plupart (80%° des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et bleu [11].

## **I.4. Danger des rejets textiles**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse [24].

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeur pestilentielle et colorations anormales. Ainsi les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles et cela est dû principalement à leur réactivité chimique. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (figure I.1) si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [24].



**Figure I.1 :** Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques dans un court d'eau [25].

## I.5. Traitement d'épuration

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuir, lessive, papier, caoutchouc, plastique et peintures, etc. Le versement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques Cancérigènes Plusieurs traitements sont considérés afin d'épurer une eau usée [17] :

### I.5.1. Traitement primaire

Les procédés du traitement primaire sont physique, ils sont réalisées souvent en deux parties : prétraitement et décantation primaire [26].

#### I.5.1.1. Prétraitement

Les prétraitements ont pour objectif d'éliminer les éléments les plus grossiers, qui sont susceptible de gêner les traitements ultérieurs et endommager les équipements. Il comporte : dégrillage, tamisage, dessablage, déshuilage et dégraissage.

#### I.5.1.2. Décantation primaire

La décantation consiste à faire traverser l'influent à faible vitesse, à travers un bassin de façon à ce que les matières en suspension puissent sédimenter. Le profil de fond de ce bassin est conçu pour permettre le rassemblement et la reprise de la suspension obtenue et des boues déposées par raclage permanent et pompage. le processus de décantation réside dans

l'utilisation des forces de gravité pour séparer une particule de densité supérieure à celle du liquide jusqu'à une surface ou une zone de stockage [27].

## **I.5.2. Traitement secondaire**

A ce niveau, le traitement permet de se débarrasser des impuretés présentes sous forme soluble ou lorsque leur taille ne permet pas d'être piégées dans le traitement primaire. On distingue deux types de traitement [27].

### **I.5.2.1. Traitement physico-chimique**

Le traitement physico-chimique est le procédé le mieux adapté aux variations saisonnières de la charge polluante ou l'existence des matières toxiques. Le traitement physico-chimique passe par trois opérations principales : coagulation, floculation et précipitation [27].

### **I.5.2.2. Traitement biologique**

Après le traitement secondaire, l'effluent est introduit dans des bassins équipés de dispositifs d'aération (turbine, insufflation d'air, etc.) ou des microorganismes, naturellement présents dans l'effluent dégradent les matières organiques dissoutes, l'air insufflé leur fournit l'oxygène nécessaire pour respirer et ils se développent en se nourrissant de la pollution organique. Ces micro-organismes exercent également un effet physique de rétention de la pollution par leur propension à se rassembler en films ou flocons [28].

## **I.5.3. Traitement de finition**

Le charbon actif reste de loin l'adsorbant le plus utilisé dans ce domaine du traitement des eaux après prétraitement, traitement physico-chimique et biologique. Malheureusement ce matériau présente quelques inconvénients tels que sa difficulté de régénération. Pour cela, de nombreux chercheurs tendent actuellement à chercher de nouveaux matériaux adsorbants moins coûteux et efficaces tels que les argiles intercalées [28].

## Chapitre II : Argiles et argiles intercalées

### II.1. Argiles

#### II.1.1. Généralités

L'argile est une roche sédimentaire, produite par l'érosion de la surface de la croûte terrestre, en particulier par l'action de l'eau qui désintègre par broyage et action chimique des roches en les fractionnant en particules de plus petites [19].

Sa composition chimique est très semblable à la composition moyenne de la surface de la terre, dans son ensemble, qui composée de 75% de silice et d'alumine présentant une structure feuilletée, ou bien une structure fibreuse, ou cette dernière se forment dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporateurs sur salée, les autres éléments sont différents oxydes (oxyde de fer et oxyde d'aluminium), les carbonates (ex : la calcite) et l'eau [29].

Les argiles sont des roches à grains fins, dont la couleur varie en fonction des minéraux qui les composent. Elles sont cassantes, dures à l'état sec et se brisent facilement de manière irrégulière. Elles ont également des propriétés colloïdales : dans l'eau, elles gonflent, perdent leur cohésion et se dispersent. Leur surface est acide. Leur hydratation est exothermique, ce qui signifie que leur dilution dans l'eau engendre de la chaleur [30].

Les argiles sont dites plastiques : elles forment au contact de l'eau une pâte qui peut être modelée. On parle aussi de thixotropie : les argiles sont visqueuses si on les laisse au repos, et deviennent plus liquides quand on les agite [31,32].

#### II.1.2. Classification

Les premières classifications des argiles datent du XX<sup>ème</sup> siècle. Au début, les noms qui leur étaient donnés se rapporteraient soit à l'aspect, à la couleur, à la structure de leurs cristaux ou bien aux noms des savants qui les ont étudiés. Une autre classification fut adoptée en se basant sur le fait que les argiles sont des silicates de structures cristallines en feuillets ou fibreuses. Les minéraux argileux phylliteux (en feuillets) comprennent des argiles kaoliniques, smectitiques, élitiques, vermiculitiques, micas et chloritiques alors que les minéraux argileux fibreux comprennent les sepiolitiques et les palygorskites [32,33].

Actuellement, la classification est basée sur les notions structurales du feuillet élémentaire, comme le nombre de couches octaédriques et tétraédriques tel que ce paramètre

permet de déterminer l'épaisseur du feuillet selon laquelle on peut distinguer trois grandes familles [32].

#### **II.1.2.1. Familles des minéraux argileux à 7 Å (familles de la Kaolinite)**

Dans cette famille, chaque feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.

#### **II.1.2.2. Familles des minéraux argileux à 10 Å (famille de la Smectite et l'Illite)**

Dans cette famille, chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

#### **II.1.2.3. Famille des minéraux argileux à 14 Å (famille du Chlorite)**

Dans cette famille, chaque feuillet est constituée de quatre; deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques.

Le tableau II.1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

### **II.1.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire**

Les smectites sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée par des feuillets. Chaque feuillet est à son tour constitué par l'empilement articulé de couches tétraédriques et octaédriques. Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des cations associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et/ou fluor. La stabilité de l'ensemble est assurée par des charges positives constituées par des ions logés dans les cavités formées. Les deux principaux cations constituant cette structure sont  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  [34].

Cependant de nombreuses substitutions "isomorphes" peuvent avoir lieu. Ainsi, un cation  $\text{Si}^{4+}$  peut être remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$  et un  $\text{Al}^{3+}$  par un  $\text{Mg}^{2+}$ . De ce fait une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une densité de charge négative sur le feuillet. Cette charge est normalement compensée par des cations hydratés qui se trouvent placés dans l'espace interfoliaire, c'est à dire entre deux feuillets. Ici réside les capacités d'échange cationiques des argiles [32].

**Tableau II.1** : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [35].

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres						
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O						
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T						
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations ↑						
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O						
Sepiolites Palygorskites	Sépiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>T-O-T</td> <td></td> <td>T-O-T</td> </tr> <tr> <td></td> <td>T-O-T</td> <td></td> </tr> </table>	T-O-T		T-O-T		T-O-T	
T-O-T		T-O-T						
	T-O-T							

#### II.1.4. Echange ionique dans les argiles

Les minéraux argileux ont la capacité d'adsorber des ions et de les mettre en position d'échange contre d'autres ions par simple traitement en solution aqueuse. Cet échange est une réaction d'équilibre gouvernée essentiellement par les concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans les deux phases : solution – argile. Elle dépend aussi de la nature, de la taille et de la charge des ions mise en échange.

La capacité d'échange ionique (CEI) est mesurée en milliéquivalent par 100 g d'argile et déterminée à pH neutre [36].

### II.1.4.1. Capacité d'échange cationique des argiles

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la capacité maximale de cations échangeables qu'un matériau peut retenir à un pH donné, ce qui correspond à la somme des sites d'échange occupés par des cations (Ca, Mg, K, Na, H et Al).

Les cations interfoliaires sont normalement échangeables. Leur nombre constitue la capacité d'échange cationique d'une argile exprimée en milliéquivalents de cations échangeables par 100g d'argile. Elle est une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux. Le tableau II.2 présente la C.E.C de quelques argiles [37].

**Tableau II.2 :** Capacité d'échange cationique de quelques argiles [38].

Argile	C.E.C (m <sub>eq</sub> / 100g d'argile)
Kaolinite	5-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Chlorite	10-40

### II.1.4.2. Capacité d'échange anionique des argiles

La capacité d'échange anionique (CEA) est nettement plus faible que la CEC, les ions échangeables les plus répons est : sulfate, chlorure, phosphate et nitrate. Cet échange est dû à la cassure des liaisons sur les bordures du feuillet [39].

La capacité d'échange anionique de la montmorillonite est de 23-31 m<sub>eq</sub>/100g d'argile et de la kaolinite est de 6,6-20,2 m<sub>eq</sub>/100g d'argile [40 ,41].

## II.2. Argiles montmorillonites

### II.2.1. Généralités sur la bentonite

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle est formée par la transformation naturelle des cendres volcaniques, dont l'altération s'est produite, il y'a de cela des millions d'années par lessivage acide ou alcalin. C'est une roche tendre friable très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grisâtre ou légèrement teintée de bleue [42].

Ce matériau est défini comme une argile constituée à plus de 75 % de montmorillonite, cette dernière a été découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon près de Vienne en France [43].

La bentonite peut donc se former, soit par dégradation d'une structure mieux organisée, soit au contraire par cristallisation hydrothermale d'une masse amorphe, chimiquement la bentonite se définit comme étant des phyllosilicates hydratés d'aluminium [42].

Elle a une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, elle peut avoir un pouvoir gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initial. Aussi elle a les propriétés thixotropiques et colloïdales, une grande plasticité, une bonne dispersion, une capacité d'échange cationique élevée (les cations échangeables les plus rencontrés dans la bentonite sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et d'un degré moindre, le  $\text{Mg}^{2+}$ ) [44].

### II.2.2. Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, formée par des feuillets constitués par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure.II.1).

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles (OH) reliés à quatre atomes d'aluminium situés au centre par des liaisons de coordinations. Les sommets de tétraèdres sont constitués par six atomes d'oxygène reliés à quatre atomes de silicium se trouvant au centre et aux quatre atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Ces feuillets sont liés entre eux par des ponts d'hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène de tétraèdre du feuillet adjacent [37].



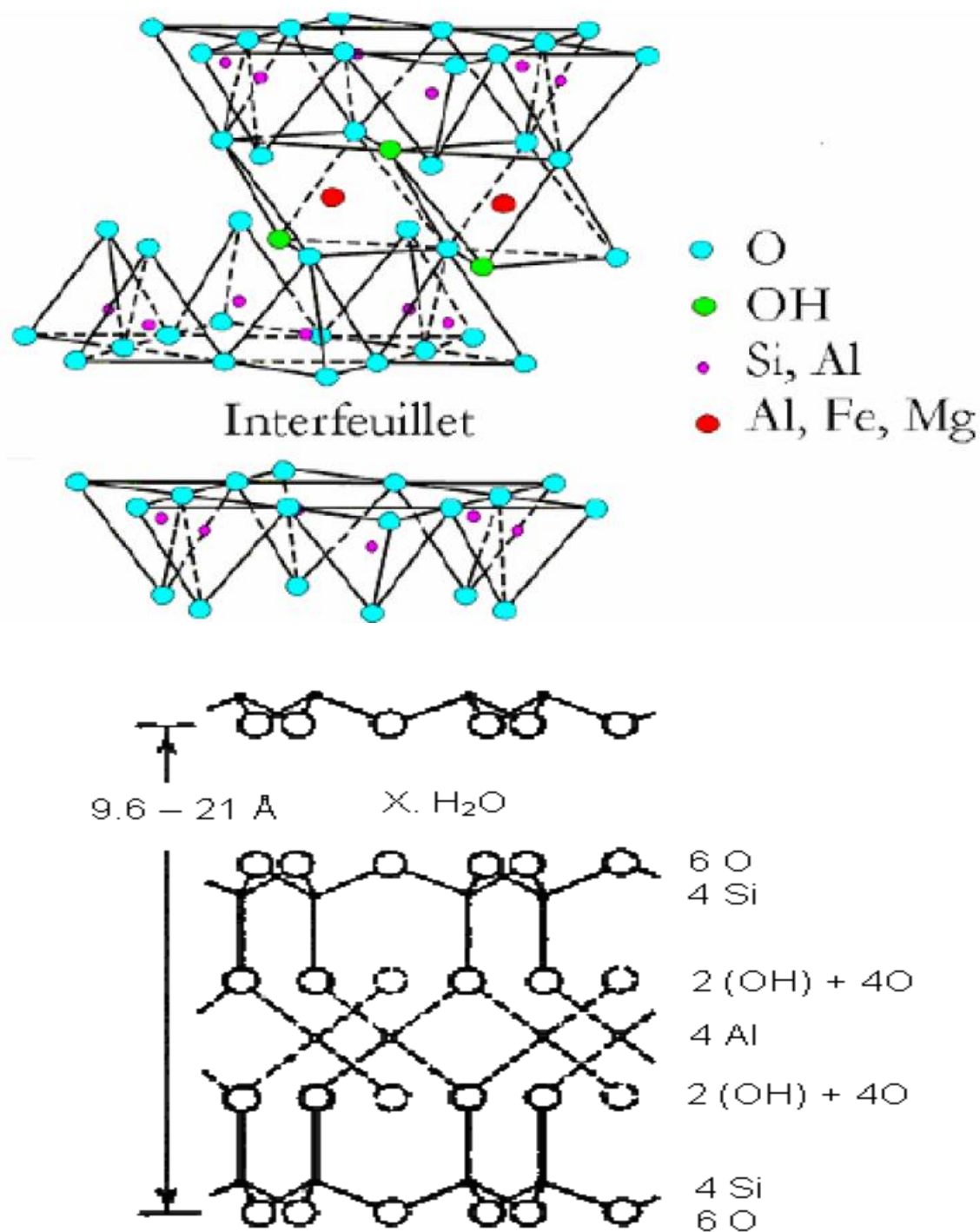


Figure .II.1 : Structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim [45].

### II.2.3. Domaines d'application

Le débouché le plus importante de la bentonite se situe dans les techniques du génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, la construction de digues, la pose de canalisation de tunnels de sols, la réalisation de fondation spéciales (parois moulées, barrettes, pieux, etc.) la bentonite est conditionnée pour cet usage en bâtons (ou granulés) et fournit une obturation hydrologique sure. Les bétons sont constituées de 99% de bentonite de l'environ 1% de fibres synthétiques de remplissage.

La bentonite est également utilisée dans techniques de géothermie (pompes à chaleur) pour empêcher les tuyaux de geler. Elle sert de produit d'étanchéité dans les étangs artificiels. Elle peut être employée comme additif alimentaire (anti- agglomérant dans les colorants, au maximum 5%).

On utilise dans l'industrie alimentaire pour clarifier les vins, les bières, les jus de fruits et de beurre de cacao lors de leur fabrication. Des essais ont été effectués pour utiliser la bentonite comme protection artificielle dans le stockage final des produits radioactifs.

Elle est également utilisée comme fluide de forage servant à la tenue des parois et à l'évacuation des matières forées et en obturateur d'urgence lorsqu'un forage traverse accidentellement le plancher d'un aquifère et que des pertes non désirées importantes ont alors lieu dans les terrains sous- jacent .

La bentonite peut être utilisée comme substance de collage en œnologie. Elle sert de traitement sur les vins blancs afin de prévenir la casse protéique. Utilisée en mout provenant de vendage altéré, elle facilite le débourage. Elle sert de liant dans la fabrication de moules en sable pour la fonderie (afin de coller les grains de sable entre eux).

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'adsorption [32].

- Raffinage du pétrole
- Moules de fonderie
- Additif dans la fabrication du papier
- Génie civil pour ses qualités thixotropes
- Additif pour détergents
- Traitement des eaux usées
- Laques et peintures
- Cosmétiques, traitement de l'acné
- Litières pour chat
- Huile pour transformateur

- Lustres en céramique
- Produit de collage en œnologie pour l'élimination des protéines des vins blancs et rosés
- Pour éliminer les protéines produites par les levures dans la bière et limiter l'action des enzymes
- Composante des boues de forage

#### II.2.4. Gisements de bentonite en Algérie

En Algérie de grands gisements sont présents, notamment dans les bassins sédimentaires de l'ouest du pays. Comme les principaux gisements dans le monde ils sont majoritairement d'âge tertiaire

La plupart des gisements algériens de bentonite se rattachent à la catégorie des dépôts formés dans des milieux lacustres à lagunaires d'âge Miocène (- 35 MA), à partir de l'altération de cendres volcaniques acides. Quelques gisements sont plus anciens et datés du Paléogène et du Cénomanién (Crétacé supérieur)

Les sites intéressants répertoriés sont répartis : à l'ouest 16 gisements dont 2 en exploitation et à l'Est 17 gisements. Seulement, les gisements de Hammam Boughrara et M'zila sont en exploitation.

Le gisement de M'zila représente l'un des sites les plus importants de la région de Mostaganem. Il est exploité par l'ENOF, ces réserves géologiques sont de l'ordre de 1238512 tonnes, dont 843092 tonnes sont exploitables et la production annuelle est de 16500 tonnes.

Le site de Hammam Boughrara renferme deux secteurs principaux : Roussel et Dar Embark, leurs réserves sont estimées à 11 millions de tonnes, l'exploitation actuelle se fait sur la carrière Roussel estimée à 11 00000 tonnes [46].

Les tableaux **II.3** et **II.4** représentent les principaux gisements de bentonite d'Algérie.

**Tableau II.3** : Principaux gisements de bentonite de la région Est d'Algérie [43].

Gisement (Wilaya)	Accès	Géologie	Qualité	Utilisations (production)	Réserves, conditions de gisement
Draa Saidia (Sétif)		Crétacé supérieur	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 26,05% SiO <sub>2</sub> 58,4% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,5 % CaO 3,8% MgO 0,97% K <sub>2</sub> O 0,6% (argile grise)	Charge, adsorbant, blanchiment	0,8 Mt
Bou Kramba (Skikda)	Proche RN3. Skikda : 17 Km	Argiles bentonitiques (paléogène)	Montmorillonite : 99%	Absorbant, forage	Forte épaisseur (30m), extension (50 m) à préciser
Indice n°22 El Arrouch Nord (Skikda)	Prox.RN3 Port : skikda 30 Km	Argiles bentonitiques (paléogène)	Argile homogènes		1Km <sup>2</sup>
Salah Bouchaour Est (skikda)	W201	Argiles bentonitiques (paléogène)	Montmorillonite 90%, quartz 10%	Absorbant, forage	Épaisseur 2 à 8 m, extension 100 m à préciser
Rhoufi (Batna)	RN31 Batna 100 Km	Argiles bentonitiques (paléogène)		Tous usages	Environ 1 Mt
Oued El Hai (Biskra)		Argiles bentonitiques (miocène)	Montmorillonite : 70 à 95%		Couche de 2 à 2,5 m d'épaisseur

**Tableau II.4 :** Principaux gisements de bentonite de la région de l'Ouest d'Algérie [45].

Gisement (wilaya)	Accés	Géologie	Qualité	Utilisations (production)	Réserve, conditions de gisement
Hammam Bouhrara- 2 secteurs (Tlemcen)	RN35. RN7a, port Ghazaouet 50 Km	Argiles bentonitiques sur bord extrusion rhyolitique (Miocène)	Industrielle : absorbant, forage	absorbant, forage (BENTAL 8 000 t/an + 5 500t/an terres décolorantes)	Secteurs -Roussel : 2,3 Mt -Dar Embark : 1,7 Mt
Sidi El Hamidi (Tlemcen)	RN35 20Km Maghnia	Argiles bentonitiques (Miocène)	Industrielle : absorbant, forage		A déterminer
Oued El Melaha : 2 secteurs (Tlemcen)	RN35 10Km Maghnia	Argiles bentonitiques (Miocène) sur bord extrusion rhyolitique	Absorbant, forage (qualité équivalente à Hammam Bouhrara)		Secteurs 1 : 0,3 Mt 1 : épaisseur 20 m
Cap Figalo (Ain Temouchent)	Proximité w20	Argiles montmorillonitiques (Miocène)	Céramique, absorbant, forage		Epaisseur 0,8 à 2,5 m, extension 4 Km <sup>2</sup>
El Araba (Oran)	Proximité RN11	Argiles bentonitiques Intercalées dans argiles et marnes (Miocène)	Absorbant, forage		Epaisseur des couches 0,5 à 5 m
Ghassoul (Mascara)	5Km RN7	Argiles bentonitiques (Miocène sup)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14% SiO <sub>2</sub> 51,7% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,5% CaO 4% MgO 5,4% K <sub>2</sub> O 0,6%	Absorbant	Environs 3 Mt
Ramena (Mascara 29-30)	Prox.RN97	Bentonite (Miocène)	Localement carbonatée		Couche lenticulaire de 3,5 m
M'zila-Djebel Meni (Mostaganem)	6 Km RN90	Argiles bentonitiques (Miocène sup)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13,85% SiO <sub>2</sub> 64,5% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,9% CaO 1,86% MgO 2,3% K <sub>2</sub> O 0,97%	Absorbant, forage en exploitation par BENTAL (groupe ENOF) environ 13 000 t/an	1,2 Mt (15 niveaux) assise de 20 m de d'épaisseur)
Ben Zagouani (Mostaganem)	Prox.RN11	Argiles bentonitiques Carbonatées (Miocène sup)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,91% SiO <sub>2</sub> 45,1% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,1% CaO 16,1% MgO 1,85% K <sub>2</sub> O 1,52%	Absorbant, forage	Assise de 20 m (sous niveau de diatomite)
Djebel Setfoora (Mostaganem)	Prox. RN90	Argiles bentonitiques Carbonatées (Miocène sup)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,9% SiO <sub>2</sub> 28 à 41% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 à 4,9 % CaO 13,8 à 27%	Absorbant, forage	Assise de 20 m (extension du gisement de M'zila

			MgO 2,45% K <sub>2</sub> O 1,5 à 1.7 %		
Principaux gisement de bentonite de la région Ouest Hamam Boughrara et M'zila sont les deux gisements en exploitation					

### II.3. Argiles intercalées

Les produits intercalés sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques ou minéraux, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfoliaire de minéraux argileux (en particulier la montmorillonite sodique). Les cations organiques sont le plus souvent des alkylammonium alors que les cations métalliques sont généralement des polyhydroxy métalliques (polymères inorganiques) obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré [43].

L'histoire de ces produits montre que le développement a été très lent et que leur évolution a été le fruit de nombreuses recherches. L'idée d'intercalation a été proposée pour la première fois depuis plus de 50 ans. C'est Barrer et Mc Load, qui ont employé des ions de tetraalkylammonium en tant qu'agents d'intercalation.

L'escalade des prix du pétrole en 1973 dans l'industrie pétrolière, a rencontré des problèmes de maximisation de la transformation du pétrole brut, en particulier les fractions lourdes, pour donner les composants d'essence. Une forte impulsion a été ainsi donnée au développement des argiles intercalées [37].

## **Chapitre III : L'adsorption**

### **III.1. Définition**

L'utilisation des solides pour enlever des substances des solutions gazeuses ou liquides a été largement répandue depuis longtemps, ce processus connu comme adsorption. L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel un solide fixe les molécules d'un corps sur sa surface, ce processus comporte la séparation d'une substance d'une phase accompagnée de son accumulation sur la surface des autres. Le solide est appelé adsorbant, et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat. [42].

### **III.2. Types d'adsorption**

Selon la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène d'adsorption présentera des caractéristiques qui permettront de le classer soit dans le type de l'adsorption physique ou celui de l'adsorption chimique [38,47].

#### **III.2.1. Adsorption physique (physisorption)**

Ce type d'adsorption est essentiellement dû par des forces de Vander-Waals et des forces électrostatiques entre les molécules adsorbées et les molécules qui composent la surface de l'adsorbant. [42].

#### **III.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)**

Pour ce type d'adsorption, les molécules adsorbées forment des liaisons chimiques avec les molécules de surface de l'adsorbant. [42].

#### **III.2.3. Distinction entre la physisorption et la chimisorption**

Expérimentalement, il est fréquemment possible de distinguer entre les deux types d'adsorption selon certains critères (voir tableau ci-dessous)

**Tableau III.1** : Les facteurs pratiques définissant les deux types d'adsorption [38].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbat	Tout gaz sous température critique	Quelque gaz chimiquement réactif
Intervalle de température	Basse température	Généralement haute température
Chaleur d'adsorption	Basse (= $\Delta H$ de condensation)	Elevé, de l'ordre de la chaleur d'une réaction
Vitesse, énergie d'activation	Très rapide, énergie basse	Non activé, basse énergie activé, haute énergie
Couche formée	Monocouche ou multicouche possible	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Souvent irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores	Pour déterminer la surface des centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface

### III.3. Adsorption des liquides

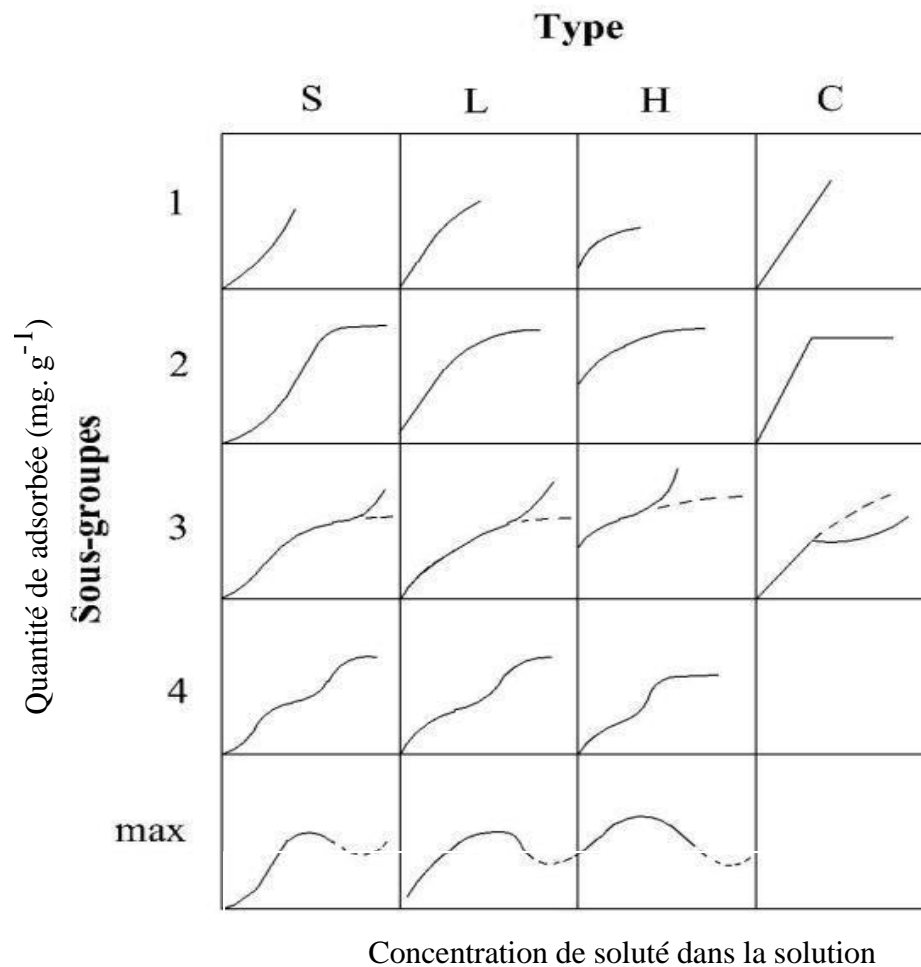
#### III.3.1. Isothermes d'adsorption

Si on présente respectivement les différentes quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles du soluté à l'équilibre; on obtient ainsi, ce que l'on appelle « l'isotherme d'adsorption » qui est une caractéristique pour chaque couple d'adsorbat/ d'adsorbant à une température donnée [38].

##### III.3.1.1. Classification des isothermes

Les isothermes d'adsorption en phase liquide peuvent être classées en quatre types (classification de Giles et ses collaborateurs en 1960): S, L, H et C. Ces quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit [48]:





**Figure III.1 :** Classes des isothermes d'après Gilles *et al* cité par Naib (2006) [48].

- **Isotherme de type S :** est obtenue lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solides, que par l'intermédiaire d'un seul groupement; et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît et cela revient à un effet de synergie coopératif, ou les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale. [48].
- **Isotherme du type L** (dite de Langmuir) : sont les plus fréquents, l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat [48]. .

- **Isotherme du type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y'a chimisorption du soluté, on les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions, dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles unique [48]. .
- **Isotherme de type C** : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. On les rencontre dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de région cristallines, séparées par des réactions amorphes poreuses. [48].

### III.3.1.2. Modélisation de l'adsorption

De nombreux chercheurs ont essayé d'établir des équations pour les différents types d'isothermes et nous retrouvons en particulier les équations de FREUNDLICH, LANGMUIR et TEMKIN [49].

#### III.3.1.2.1. Isotherme de FREUNDLICH

L'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH est la plus réalisé pour le cas de l'adsorption des composés en solutions diluées sur l'adsorbant [50].

Soit  $C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$q_e$  : la quantité de soluté fixée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

La relation de FREUNDLICH s'exprimé par [25] :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. III.1})$$

$n$  : constante de FREUNDLICH relative à l'intensité d'adsorption

$K_F$  : constante de FREUDLICH relative à la capacité d'adsorption ((mg/g) (L/mg)<sup>n</sup>)

La forme linéaire :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (\text{Eq. III.2})$$

### III.3.1.2.2. Isotherme de LANGMUIR

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de LANGMUIR qui repose sur un certain nombre d'hypothèse [46]:

- L'adsorption se produit seulement sur sites spécifique.
- L'adsorption maximale complète une couche mono moléculaire.
- Les sites sont énergiquement homogènes.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de LANGMUIR rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption pourrait tendre vers limite quand la concentration du soluté va en croissant [51].

L'utilisation de cette isotherme est moins fréquente que celle de FREUNDLICH, elle s'exprime de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. III.3})$$

$q_e$  et  $C_e$  déjà mentionnés précédemment

$q_m$ : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$K_L$ : constante de LANGMUIR relative à l'énergie d'adsorption (L/mg)

La forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (\text{Eq. III.4})$$

### III.3.1.2.3. Isotherme d'adsorption de TEMKIN

La dérivation de l'isotherme de TEMKIN suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison. L'isotherme de TEMKIN est donnée par l'équation suivante [51].

$$q_e = B_T * \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{Eq. III.5})$$

Avec :

$q_e$  et  $C_e$  déjà mentionnés précédemment

$K_T$ : constante de TEMKIN (L/mg)

$B_T = R \cdot T/b$  avec :

R: constante de gaz parfaits (8.314 J/mol. °K)

T : température absolue (°K)

b : constante de TEMKIN relative à la chaleur d'adsorption (J/mol)

La forme linéaire :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{Eq. III.6})$$

### III.3.2. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable. Tout d'abord, pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorptions et encore pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide[52].

Il est admis, en générale que le processus dynamique de l'adsorption aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide, peut être divisé en trois étapes [52].

- Le transfert de la masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase fluide à la surface de la particule d'adsorbant (diffusion de film ou diffusion inter particulaire ou diffusion externe).
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbat (diffusion intra granulaire ou diffusion interne).
- L'adsorption proprement dite (adsorption physique ou chimique du soluté sur les sites actifs.

L'adsorption proprement dite est considérée comme extrêmement rapide et si l'adsorbant n'est pas preux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est b) l'étape de transfert de la masse interne qui limite la vitesse d'adsorption .

#### ❖ Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption, les modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre sont appliqués pour évaluer les données expérimentales d'adsorption [53]. .

##### a) Modèle du pseudo-premier ordre

L'équation cinétique de pseudo-premier ordre ou de Lagergren est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. III.7})$$

Avec :  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  (mg/g).

$k_1$  est la constante de vitesse de d'adsorption de pseudo- premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La forme linéaire:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. III.8})$$

### b) Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'équation du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. III. 9})$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse d'adsorption de pseudo -deuxième ordre (g/mg.min).

La forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. III. 10})$$

## III.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont les suivants :

### III.4.1. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il ya une bonne adsorption, il faut qu'il y' ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires [54,55]. [58, 59].

### III.4.2. Nature de l'adsorbant

Les adsorbants agissent d'abord par leur surface externe, la diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lent dans les pores de type différents. Les adsorbants utilisés se présentant sous forme poreuse, granulée ou en poudre [56].

### III.4.3. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation, etc.). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [25].

### III.4.4. Concentration initiale de l'adsorbât

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [51].

### III.4.5. Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C [57].

## III.5. Techniques d'application de l'adsorption

### III.5.1. Adsorption statique

L'adsorption statique consiste à mettre en contact dans un espace clos, un mélange liquide avec un adsorbant. La diminution de la concentration du composé adsorbé dans le mélange peut être suffisamment importante pour être mesurée. La quantité adsorbée en masse à l'équilibre, s'écrit [38] :

$$q_e = \frac{V}{m} * (C_0 - C_e) \quad (\text{Eq. III. 11})$$

Avec :

**q<sub>e</sub>**: La quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g)

**V** : volume de la solution (ml)

**m**: La masse de l'adsorbant (g ou mg)

**C<sub>0</sub>**: La concentration initiale du composé dans le mélange (mg/l)

**C<sub>e</sub>**: La concentration à l'équilibre du composé dans le mélange (mg/l)

### III.5.2. Adsorption dynamique

C'est l'étude de l'évolution du phénomène d'adsorption dans un lit d'adsorbant traversé par un courant d'adsorbat. Dans l'adsorption dynamique, on force le gaz ou le liquide à traverser le lit d'adsorption. Lorsque le mélange est liquide, l'opération prend le nom de percolation. On arrête l'adsorption lorsque l'effluent n'a plus la qualité requise, on procède à la régénération de l'adsorbant [58,59].

### III.6. Utilisation de l'adsorption

Parmi les applications les plus importantes, il y'a [60,61,].

- Décoloration et purification des substances utilisées dans l'industrie de sucre, l'industrie textile
- Extraction des produits précieux en débarrassant les impuretés.
- Traitement et purification des eaux : adsorption des substances dissoutes nocives
- Techniques de chromatographie : pour la séparation des mélanges.
- Mesure des aires spécifiques.

## **Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales**

### **IV.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques de préparation des adsorbants à base de la bentonite (montmorillonite sodique et bentonite intercalée par Bromure de Cetyl trimethyl d'ammonium) et leur application dans l'adsorption du colorant méthyle orange.

### **IV.2. Produits et matériels**

#### **IV.2.1. Produits**

- Bentonite (Roussel, Maghnia)
- Hydroxyde de sodium NaOH (Biochem Chemopharma) (98%)
- Acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Biochem Chemopharma) (98%)
- Bromure de Cetyl trimethyl d'ammonium (CTAB) (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN ; CTAB) (98%)
- Colorant méthylorange (Riedel-de Haen)
- Eau distillée

#### **IV.2.2. Matériels**

- Balance analytique optic ivymen system (FA2204B)
- Etuve (Mettler)
- pH mètre (Basic 20)
- Centrifugeuse (Compact star)
- Spectrophotomètre UV Visible (selecta)
- Secoueur (rotabit modél selecta)
- Burette
- Plaque d'agitation
- Mortier
- Thermomètre

### **IV.3. Méthode d'analyse des solutions**

#### **IV.3.1. Spectrophotomètre UV Visible**

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est spectrophotomètre ultraviolet visible.



L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, elle est donnée par la relation ci-dessous :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Avec :

$I_0$ : Faisceau incident

$I$ : faisceau transmis

$A$ : l'absorbance

$\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire

$C$ : concentration

$L$ : épaisseur de la cellule

### IV.3.2. Appareillage

L'appareil utilisé est de type Spectrophotomètre UV Visible (selecta) à mono faisceau. Il comprend :

- Une source lumineuse d'intensité  $I_0$  (au tungstène et deutérium ).
- Un détecteur
- Des cuves en verre d'épaisseur  $l = 1 \text{ cm}$

### IV.3.3. Méthode d'analyse

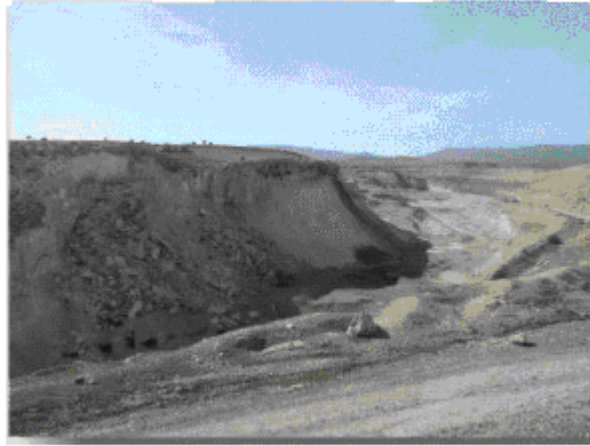
Le balayage dans le domaine 400 à 500 nm de solution de colorant méthylorange à une concentration de 100 mg/l, nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption de colorant. A travers une série de solutions de différentes concentrations connue, le tracé de la courbe d'étalonnage s'effectue, et à partir de l'équation de celle-ci, les concentrations des solutions inconnues seront déterminées

## IV.4. Préparation des adsorbants à base de bentonite

### IV.4.1. Echantillonnage

La bentonite brute dite "Roussel" obtenue des gisements de Maghnia-Algérie (figure. IV.1), est connue par sa meilleure pureté comparée à celle des gisements de Mostaganem-Algérie qui contient un peu plus d'oxydes de fer

C'est pour cette raison que nous avons choisi de l'utiliser dans l'adsorption de méthylorange.



**Figure. IV.1 :** Gisement de bentonite miocène de Hammam Boughrara (Roussel).

#### **IV.4.2. Purification de la bentonite**

La purification de la bentonite a été réalisée par H. Rezala [43]. (voir annexe 1).

#### **IV.4.3. Intercalation de la montmorillonite par bromure de cetyl triméthyl d'ammonium (Montm-CTAB)**

Le but de cette étape est de préparer la montmorillonite intercalée par tension active cationique bromure de cetyl triméthyl d'ammonium (CTAB) aussi connue comme bromure de hexadécyltriméthyl d'ammonium (HDTAB) à partir de la montmorillonite sodique (montm-Na) afin d'espacer le mieux possible les feuilles du minéral et d'obtenir des adsorbants organophiles.

Cette opération a été réalisée selon des conditions opératoires déjà optimisées par des travaux antérieurs, essentiellement ceux établies par Kiransan et ses Collaborateurs [62].

La manipulation consiste tout d'abord à réaliser une bonne dispersion de la montmorillonite sodique dans un volume adéquat d'eau distillée (suspension 1%) pendant 10 heures dans le but de bien fractionner l'argile et rendre les particules fines accessibles à l'échange cationique. Une quantité de CTAB égale à la capacité d'échange cationique (CEC) de montmorillonite sodique est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter à une suspension de bentonite sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est soumis à forte agitation pendant 1 heure à température ambiante afin d'assurer

l'insertion des CTAB dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite. Le solide ainsi obtenue est séparé de la solution par centrifugation, il est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée (10 fois) puis séché dans une étuve à 90 °C pendant 24 heures et enfin broyé. Ce matériau est nommé Montm-CTAB.

Les mesures de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite sodique a été mesuré par Amirouche [63]. est a été égale à 82,68 mmol/100 g d'argile.

Cette étape de la synthèse du complexe Montm-CTAB est schématisée par la (Figure.IV.2).

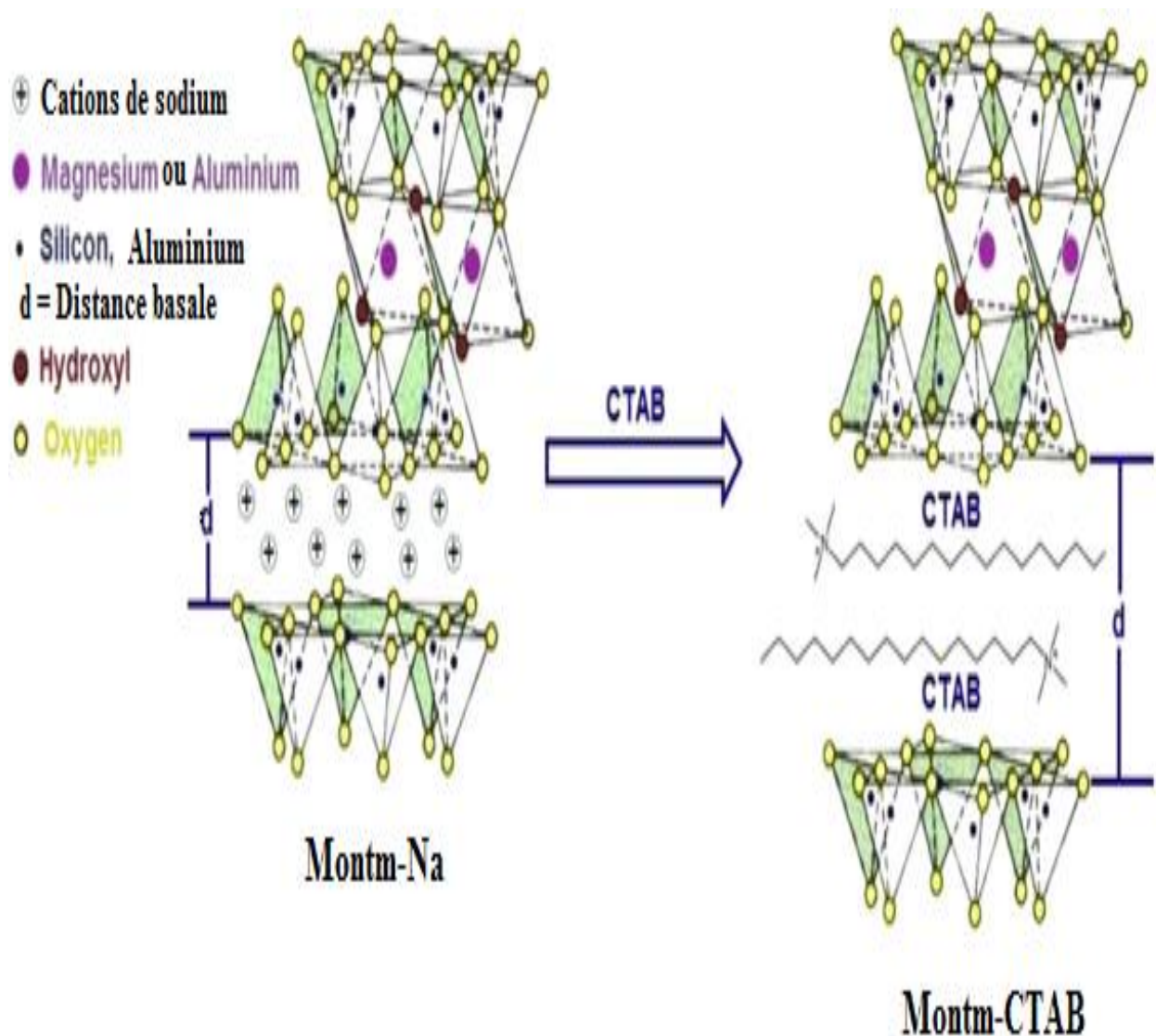
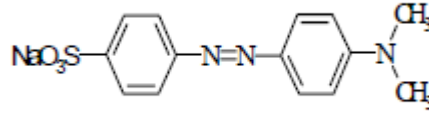


Figure. IV.2 : Préparation de la Mmontm-CTAB [64].

## IV.5. Mise en œuvre des tests d'adsorption (adsorption en batch)

### IV.5.1. Choix de colorant de méthylorange

Le méthylorange est un colorant anionique de formule  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  (Figure IV.3) ses propriétés sont résumés dans le tableau (IV.1)



**Figure. IV.3 :** Structure chimique du colorant méthylorange [65].

**Tableau IV.1 :** Propriétés physico-chimiques du colorant méthylorange.

Méthylorange (MO)	
Marque	Riedel-de Haen
Apparence	Cristaux orange
Solubilité dans l'eau (g/l)	5g/ l à 19.85°C
Longueur d'onde maximale (nm)	466
Masse molaire (g/mol)	327.34
pH du milieu	6.5
Densité	1.28 g/Cm <sup>3</sup>
Pka	3.39

### IV.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Le balayage des solutions de méthylorange à une concentration de 100 mg/l, nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption.

Dans une série des fioles de 250 ml, nous procédons à la dilution de la solution mère de concentration initiale  $C_0 = 100$  mg/l. Les solutions filles de concentration différentes sont analysées par spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde maximale égal à 466 nm. En fonction des concentrations des solutions, nous obtenons leurs densités optiques. Les lectures de l'absorbance (ABS) des différentes solutions permettent de tracer la courbe d'étalonnage  $ABS = f(C)$ , celle-ci doit obtenir à la loi de Beer Lambert.

### IV.5.3. Influence du temps de contact

Le but étant de déterminer l'équilibre adsorbat-adsorbant dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de soluté.

Nous mettons des quantités constantes de Montm-Na et Montm-CTAB ( $m = 25$  mg) en contact avec des volumes égaux tous à 25 ml de solution de méthylorange (MO) ( $C_0=100$  mg/l) dans une série des flacons en verre fermés. Les temps de contact choisies sont: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180, 240 minutes.

Les solutions de MO obtenus sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotométrie UV/Vis à la longueur d'onde de 466 nm.

### IV.4.4. Influence du pH du milieu

Parmi les facteurs influençant l'adsorption en phase liquide, il y'a le pH de la solution dont la variation provoque une variation de la solubilité de méthylorange et par conséquent, une variation de la capacité d'adsorption.

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du méthylorange, des expériences ont été menées pour des valeurs de pH variant entre 2 à 12. L'ajustement de pH ce fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de  $H_2SO_4$  (0.1 M) ou par NaOH (0,1M).

Nous mettons des quantités constantes de Montm-Na et Montm-CTAB ( $m = 25$  mg) en contact avec des volumes égaux à 25 ml de solution de méthylorange ( $C_0=100$  mg/l) dans une série des flacons en verre fermées sous agitation pendant 60 minutes.

Les pH choisis sont : (2, 4, 6, 8, 10 et 12). Après une heure, les solutions de méthylorange sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 466 nm.

### IV.4.5. Influence de la masse des adsorbants

Nous introduisons dans une série des flacons en verre, différentes masses de (Montm-Na et Montm-CTAB) (5, 12.5, 25, 50, 75, 100, 150 et 200 mg), auxquelles nous ajoutons un volume constant de 25 ml de méthylorange ( $C_0=100$  mg/l) à pH 2. Ces flacons sont fermés et laissés sous agitation pendent 1 heure à température ambiante.

Après 1 heure de contact, les solutions de MO sont séparées par centrifugation puis analysés longueur d'onde maximale de 466 par un spectrophotomètre.

#### IV.4.6. Isotherme d'adsorption

Nous mettons les adsorbants préparés précédemment (Mont-Na et Montm-CTAB) aux tests d'adsorption du méthylorange. Pour cela, nous introduisons dans une série des flacons en verre une masse constante (25 mg) à laquelle nous ajoutons un volume constant de 25 ml de MO de différentes concentrations initiales (4, 10, 20, 40, 80, 100, 150 et 200 mg/l). Ces flacons sont fermés et laissés sous agitation pendant 1 heure à température ambiante et pH 2. Les suspensions sont agitées durant 1 heure puis centrifugées. La concentration résiduelle est mesurée à longueur d'onde de 466 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

#### IV.4.7. Influence de la température

L'effet de la température sur la capacité d'élimination du colorant MO a été également étudié. Les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 30 à 50 °C dans un bain marie pour une concentration initiale de 100 mg/L du colorant réagit avec 25mg d'adsorbant à pH 2 pendant 1 heure.

Après 1 heure d'agitation, les solutions sont séparées par centrifugation puis analysées par un spectrophotomètre UV.

- Dans tous les tests d'adsorption, les quantités adsorbées et les taux d'élimination de MO peuvent être calculées par simples calculs selon les équations suivantes :

$$q_e = \frac{V}{m} * (C_0 - C_e) \quad (\text{Eq. IV.2})$$

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Avec :

**q<sub>e</sub>** : la quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g)

**V** : volume de la solution de MO (ml)

**m** : la masse de l'adsorbant (mg)

**C<sub>0</sub>** : la concentration initiale de MO (mg/l)

**C<sub>eq</sub>** : la concentration à l'équilibre de MO (mg/l)

**E** : taux d'élimination de MO (%)

## Chapitre V : Résultats et discussion

### V.1. Introduction

La pollution des eaux par les colorants a fait l'objet de nombreuses études et des recherches. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption en batch de méthylorange. Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

### V.2. Courbe d'étalonnage

La longueur d'onde maximale de l'adsorption de colorant méthylorange est  $\lambda_{\max} = 466$  nm. La courbe d'étalonnage de colorant méthylorange est présentée ci-dessous (voir tableau 1 annexe 2).

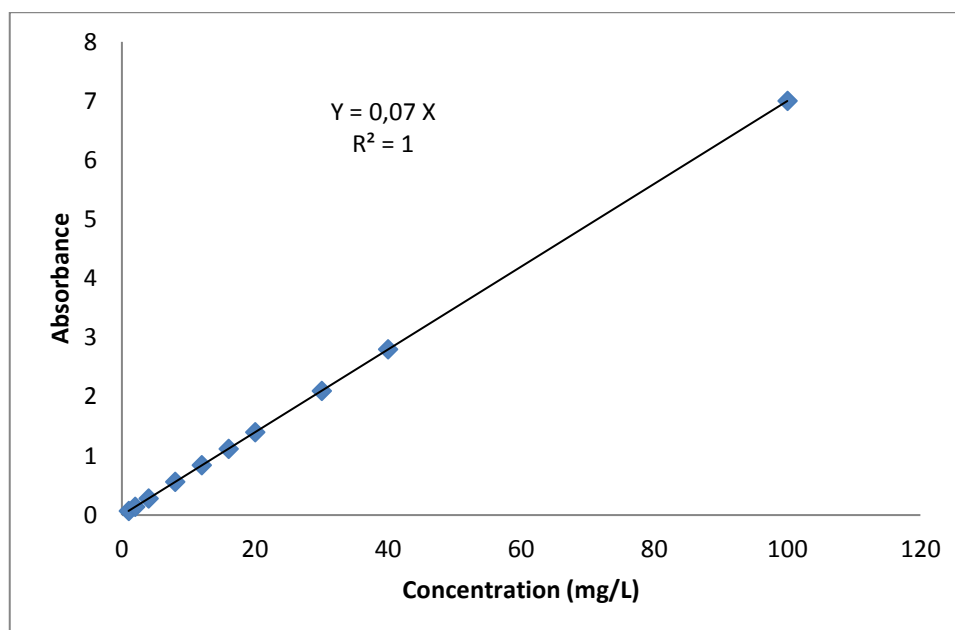


Figure V.1 : Courbe d'étalonnage de méthylorange.

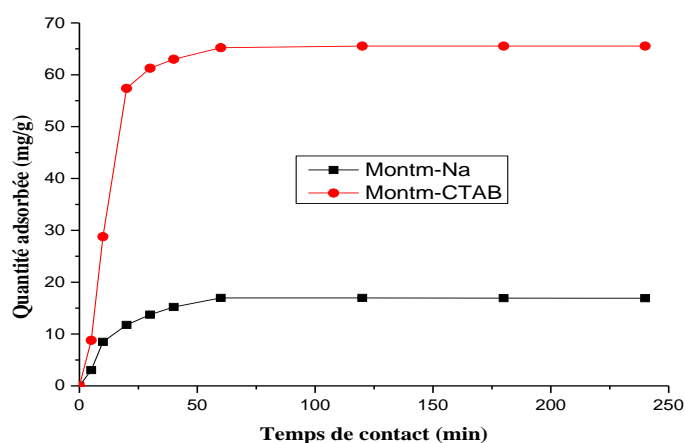
Cette dernière permis de déterminer les concentrations résiduelles en solution à partir des densités optiques.

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

#### V.3.1. Détermination du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important car il peut déterminer le temps requis à atteindre l'équilibre thermodynamique pour le processus d'adsorption et prévoir la faisabilité d'un adsorbant pour son utilisation dans le traitement des eaux usées [66].

L'influence de temps de contact sur l'adsorption de méthylorange par la Montm-Na et Montm-CTAB sont illustrés sur la figure (V.2) (voir annexe2).



**Figure V.2 :** Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de MO par Montm-Na et Montm-CTAB (MO :100 mg/L, masse d'adsorbant :1g/L et température ambiante).

On constate que la quantité adsorbée est très rapide et atteint 8.5 mg/g et 57 mg/g pour Montm- Na et Montm-CTAB, respectivement, pendant les premiers 10 et 20 min. Ensuite, elle devenue lente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre. Il correspond alors à la quantité adsorbée de 17 mg/g et 66 mg/g par Montm-Na et Montm-CTAB, respectivement.

Cette tendance de la cinétique d'adsorption a été due à l'adsorption du colorant de méthylorange sur la surface extérieure des adsorbants à la période initiale de temps de contact. Lorsque l'adsorption sur la surface extérieure a atteint le point de saturation, le colorant est diffusé dans les pores des adsorbants et il est adsorbé par la surface intérieure des adsorbants. Par la suite, aucune adsorption supplémentaire n'est survenue avec un temps prolongé les temps d'équilibre pour Montm-Na et Montm-CTAB étaient 60 min. Selon ces résultats, le temps de contact pour les deux adsorbants a été fixé à 60 min (1h) [67].



### V.3.2. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un adsorbant. La détermination des paramètres cinétiques doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

Les courbes cinétiques d'adsorption de MO sont présentées ci-dessous en utilisant les formes linéaires des deux modèles pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre (EqIII. 8) (EqIII. 10) successivement.

✓ Pseudo premier ordre :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

✓ Pseudo deuxième ordre :

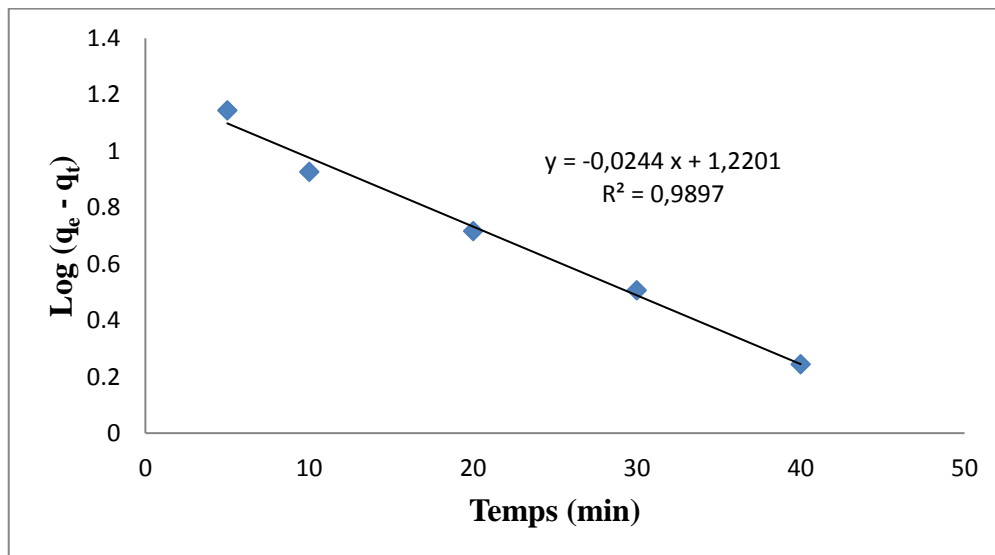
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec :  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  (mg/g)

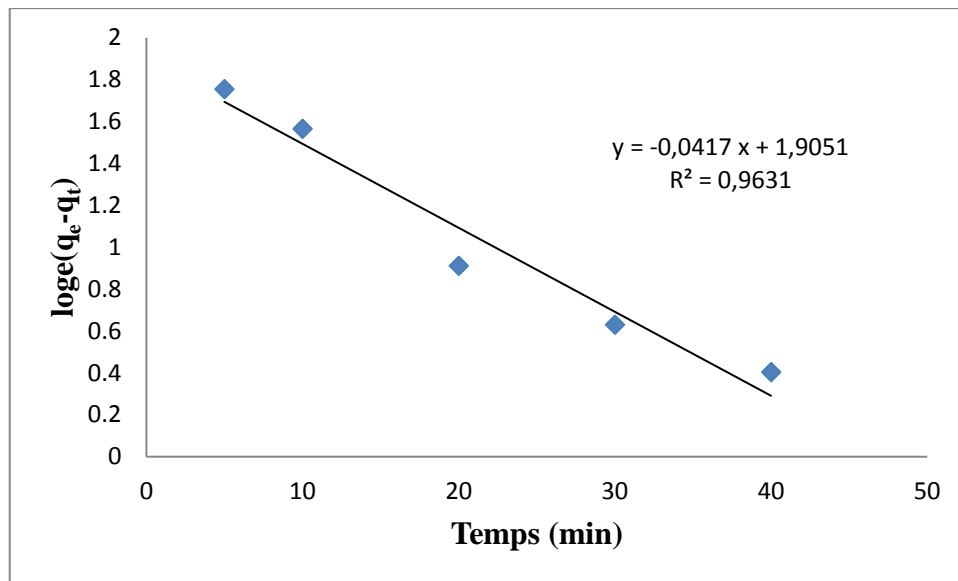
$K_1$  : constante de vitesse de la réaction d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ )

$K_2$  : constante de vitesse de la réaction d'adsorption (g/mg. min)

#### V.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

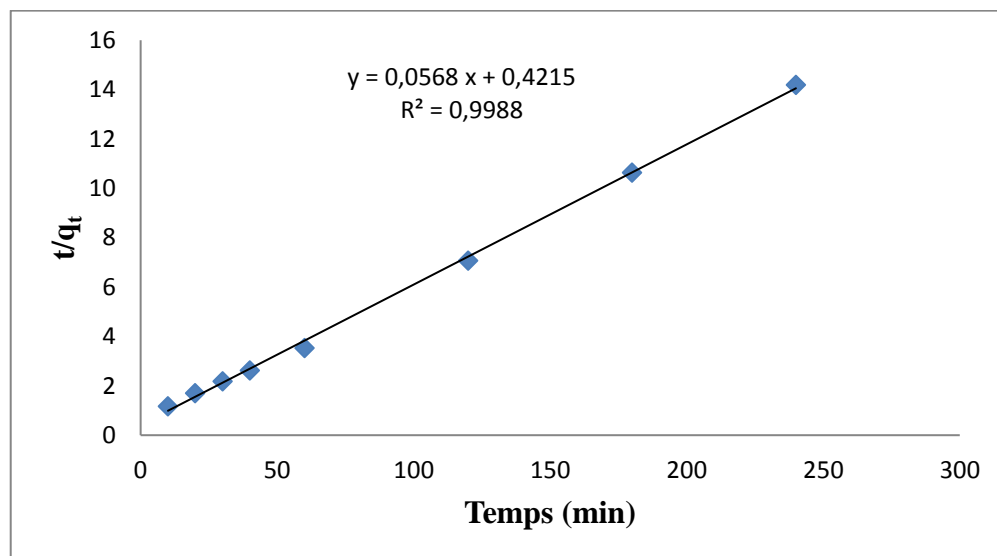


**Figure V.3 :** Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour la Montm-Na

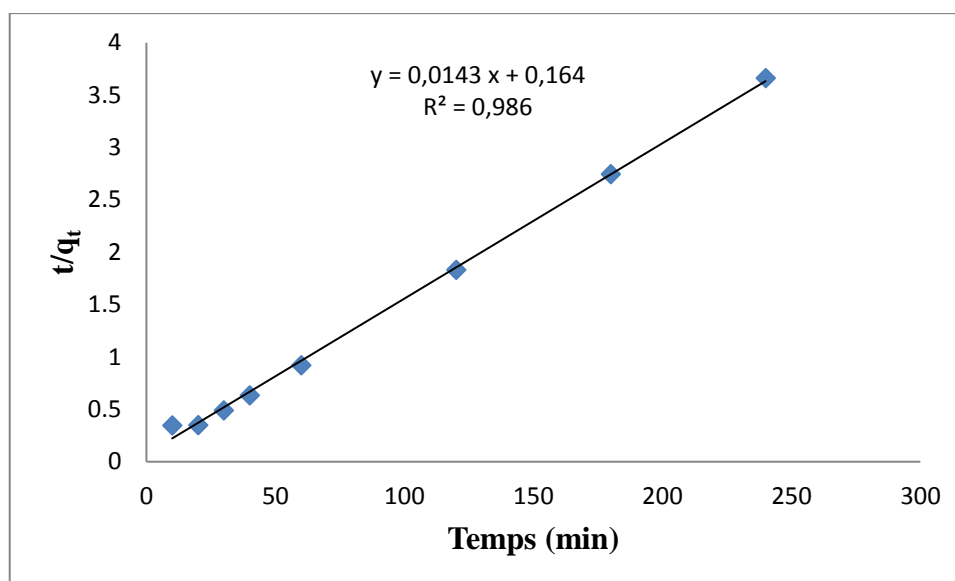


**Figure V.4 :** Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour la Montm-CTAB

### V.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre



**Figure V.5 :** Représentation graphique d'une cinétique de pseudo deuxième ordre de Montm-Na



**Figure V.6 :** Représentation graphique d'une cinétique de pseudo deuxième ordre de Montm-CTAB

D'après ces courbes, on détermine les paramètres cinétiques d'adsorption comme sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau V.1 :** Paramètres de cinétique d'adsorption de MO par Montm-Na et Montm-CTAB

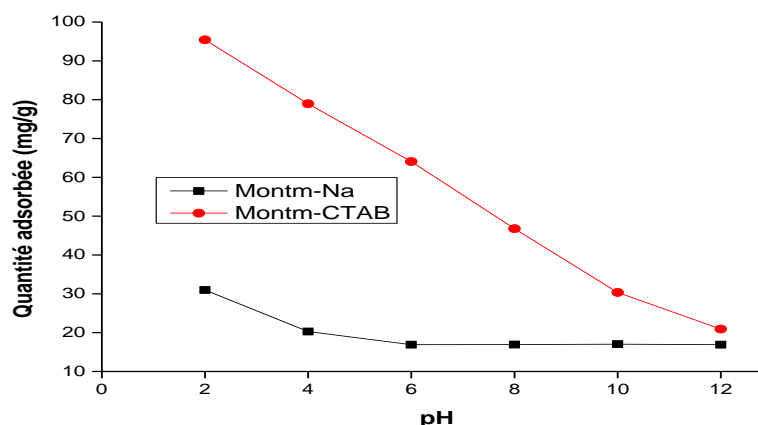
Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (mg/g)	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Montm-Na	16.59	0.0515	0.989	17.60	0,0076	0.994
Montm-CTAB	80.37	0.096	0,9631	69.93	0,0012	0,986

A partir de ces paramètres cinétiques, on voit bien que les valeurs des coefficients de corrélation R<sup>2</sup> pour le modèle du pseudo deuxième ordre étaient plus proches à 1 (0.994 ; 0.986 pour Montm-Na et Montm-CTAB respectivement) que du modèle du pseudo première ordre (0.989 ; 0.963 pour Montm-Na et Montm-CTAB respectivement). Le modèle du pseudo deuxième ordre donne alors une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du pseudo première ordre.

Cela indique l'applicabilité de modèle pseudo deuxième ordre pour Montm-Na et Montm-CTAB. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [68].

#### V.4. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important sur le processus d'adsorption. Afin de voir l'influence de pH du milieu sur l'efficacité de l'adsorption, nous avons varié le pH de la solution de MO. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure V.7 (voir annexe 2).



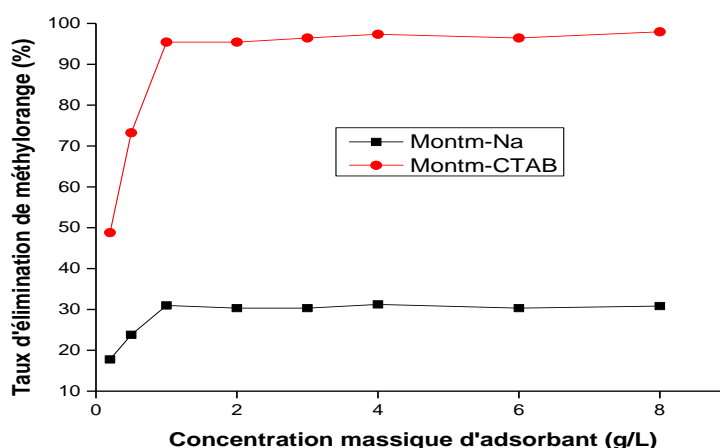
**Figure V.7 :** Influence du pH de solution sur la quantité adsorbée de MO par Montm-Na et Montm-CTAB (MO: 100 mg/L, masse d'adsorbant: 1g/L, temps de contact: 60 min et température ambiante).

Nous constatons d'après ces courbes que la capacité d'adsorption du colorant méthylorange est au maximum à  $\text{pH} = 2$ . On s'attend qu'il y'a des attractions électrostatiques élevées entre les charges négatives du colorant de méthylorange et les charges positives de Montm-Na et Montm-CTAB dans les solutions aqueuses acides. Alors que les charges négatives ( $\text{OH}^-$ ) sont augmentées avec l'augmentation du pH vers une région alcaline qui empêche l'adsorption du colorant anionique en raison de la répulsion électrostatique entre la surface d'argile et les molécules de méthylorange. En plus, en milieu alcalin, les ions négatives ( $\text{OH}^-$ ) sont adsorbés à la surface de nos adsorbants et contestent avec les anions de colorant MO [69]

Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [69.64.70] Selon ces résultats, le pH optimum 2 a été fixé dans les expériences successives.

### V.5. Influence de la quantité d'adsorbant

La quantité d'adsorbant est un paramètre important qui influe sur le processus d'adsorption car elle détermine la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour une concentration initiale de l'adsorbat dans des conditions opératoires. L'effet de la concentration massique de Montm-Na et Montm-CTAB sur le taux d'élimination de méthylorange est présenté sur la figure (V.8)



**Figure V.8 :** Influence de la concentration massique d'adsorbant sur le taux d'élimination de méthylorange (MO: 100 mg/L, temps de contact: 60 min, pH =2 et température ambiante).

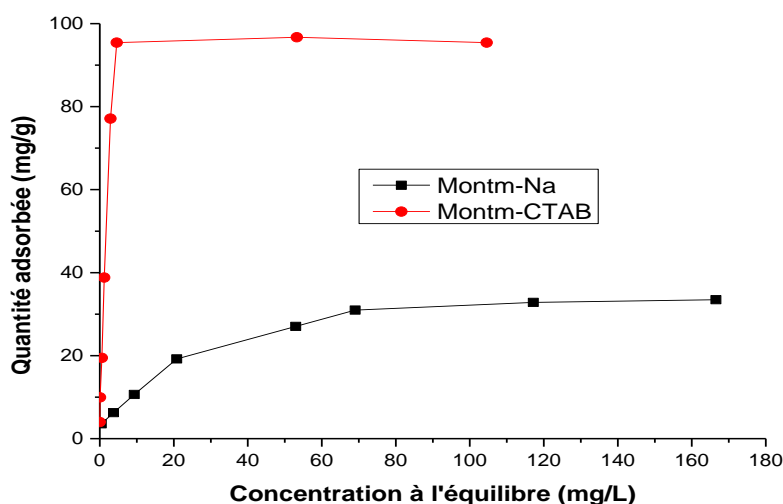
Cette figure montre que le taux d'élimination de MO est augmenté rapidement avec l'augmentation de la concentration d'adsorbant jusqu'à que la concentration massique atteint 1 g/l, ce qui correspond à 30% et 96% par Montm-Na et Montm-CTAB respectivement, cela est due a la disponibilité nombreuse des sites d'adsorption au fur et à mesure que la concentration massiques des adsorbants augmentent, l'équilibre est atteint en indiquant l'effet de la partition du flux (atteint l'état de saturation). Compte tenu de cout de l'adsorbant et de l'efficacité de l'élimination, le dosage a été fixé à 1 g/l dans les expériences successives (dose optimale).

La capacité d'adsorption et l'efficacité de l'élimination de MO sur la Montm-CTAB ont été significativement élevées que celles sur Montm- Na, due a l'augmentation des sites d'adsorption après modification par CTAB [69].

## V.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre est d'une grande importance dans la compréhension de la capacité d'adsorption et de l'efficacité.

La (Figure .V. 9) représente les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur Montm-Na et Montm-CTAB préparées (voir tableau 5 : annexe2).



**Figure V.9 :** Isotherme d'adsorption de MO par Montm-Na et Montm-CTAB (MO: 100 mg/L, temps de contact: 60 min, pH =2, concentration massique d'adsorbant : 1g/L et température ambiante).

Cette figure montre que la quantité adsorbée de méthylorange augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre et atteint des quantités de l'ordre de 20 (mg/g) et 95 (mg/g) pour des concentrations à l'équilibre de 20 (mg/l) et 4.6 (mg/l) par Montm-Na et Montm-CTAB, respectivement. Ensuite, elle devenue légèrement lente jusqu'à atteindre l'équilibre. Il correspond alors à des quantités adsorbées de 33 (mg/g) et 96 (mg/g) par la Montm-Na et Montm-CTAB, respectivement.

Les couches de montmorillonite sont chargées positivement, et il y'a une attraction électrostatique entre ces derniers et les anions de méthylorange. En plus, la surface de la Montm-CTAB soit chargée positivement, ce qui facilite l'adsorption de colorant anionique méthylorange et cela conduit à une meilleure capacité d'adsorption par rapport à la Montm-Na.

Pour décrire l'adsorption de méthylorange, différents modèles sont étudiés à savoir les modèles de LANGMUIR, FREUNDLICH et TEMKIN. L'ensemble de leurs équations ainsi que leurs linéarisations sont dictés dans le chapitre III.

La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation  $R^2$ . Les isothermes de LANGMUIR, FREUNDLICH et TEMKIN tracés (figures non jointes) permettent d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique, satisfaisante. Les valeurs des constantes : ( $q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $n$ ,  $K_T$ ,  $B_T$ ) qui sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau V.2 :** Valeurs des paramètres des modèles des isothermes pour l'adsorption de MO sur Montm-Na et Montm-CTAB.

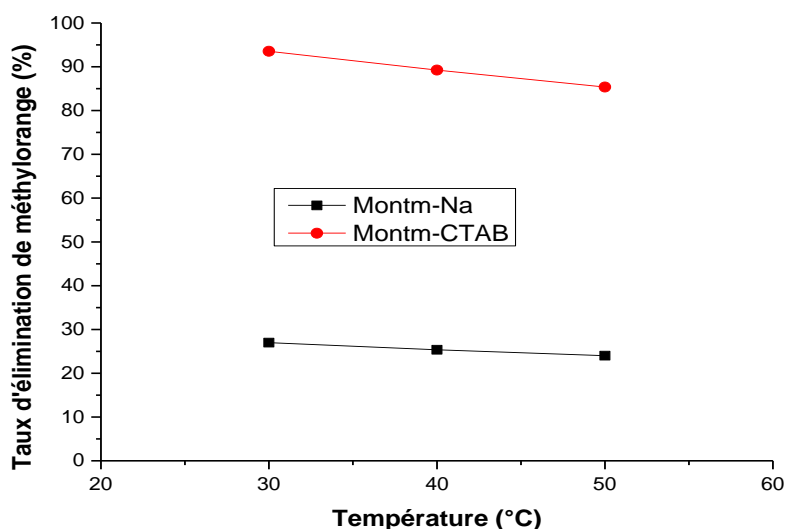
	LANGMIR			FREUNDLICH			TEMKIN		
	$R^2$	$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_F$	$\frac{1}{n}$	$R^2$	$K_T$	$B_T$
Montm-CTAB	0.999	1.1573	97.087	0.872	29.22	0.368	0.841	56.735	12.155
Montm-Na	0.99	0.0632	36.76	0.96	4.61	0.416	0.90	0.244	0.155

L'examen de ce tableau montre une différence au niveau des capacités maximales d'adsorption puisque la Montm-CTAB adsorbe mieux que la Montm-Na, cela nous l'avons déjà expliqué.

Nos résultats révèlent que les coefficients de corrélation sont de 0.99 et 0.999 pour Montm-Na et Montm-CTAB, respectivement, ce qui signifie que le modèle de LANGMUIR décrit bien pour nos adsorbants. Le modèle de LANGMUIR explique le processus d'adsorption monocouche qui se produit sur la surface homogène d'adsorbant.

## V.7. Etude des paramètres thermodynamiques

Dans l'utilisation pratique d'une méthode d'adsorption, les valeurs d'énergies et d'entropie doivent être prises en considération pour déterminer quel processus se produira spontanément. L'étude thermodynamique de MO par Montm-Na et Montm-CTAB, a été étudiée à trois différentes températures (30, 40 et 50 °C).



**Figure V.10 :** Influence de la température sur le taux d'élimination de MO par Montm-Na et Montm-CTAB. (MO: 100 mg/L, temps de contact: 60 min, pH =2, concentration massique d'adsorbant : 1g/L)

Avec une augmentation de la température de 30°C à 50 °C, l'élimination de couleur de MO a diminué de 26.97 à 24.01 % et de 93.52 à 85.35 % par Montm-Na et Montm-CTAB respectivement, indiquant que le processus d'adsorption est exothermique dans la nature. Cela, peut être due à la tendance des molécules du MO à échappée de la phase solide avec l'augmentation de la température [68]. Des résultats similaires sont reportés par des travaux antérieurs [71].

Les paramètres thermodynamiques tels que ( $\Delta H$ ), et entropie ( $\Delta S$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) sont déterminés par les équations suivantes [20]:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Eq. V.1})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Eq. V.2})$$

Avec :

$C_e$  : Concentration d'équilibre de MO de la solution (mg/l)

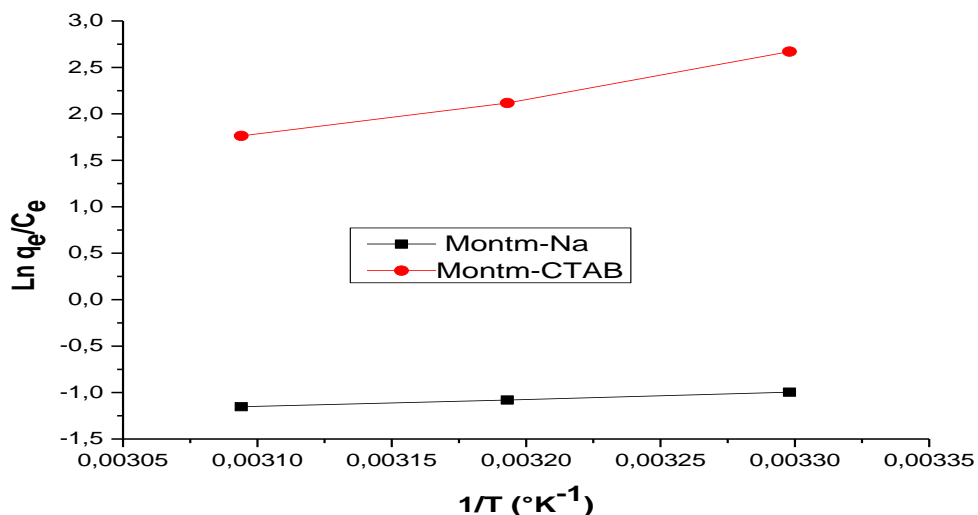
$q_e$  : Quantité adsorbée de MO à l'équilibre (mg/g)

$R$  : Constante de gaz parfait ( $R= 8.314 \text{ J/mol.K}$ )

$T$  : température (K)



$\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$  sont respectivement les variations de l'enthalpie (KJ/mol), l'entropie (J/mol.k) et l'énergie libre de Gibb's (KJ/mol). La Figure V.11 représente  $\ln(q_e/C_e)$  en fonction de  $(\frac{1}{T})$ .



**Figure V.11** : Variation de  $\ln q_e/C_e$  en fonction de  $1/T$

D'après cette figure, on détermine les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  (Pente =  $-\frac{\Delta H}{R}$  et l'ordonnée à l'origine =  $\frac{\Delta S}{R}$ ), La valeur de  $\Delta G$  est calculé d'après l'équation V.2.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau V.3** : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de MO par Montm-Na et Montm-CTAB.

Adsorbant	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol/K)	$\Delta G$ (KJ/mol)		
			303 K	313 K	323
Montm-CTAB	- 37.070	- 100.2834	- 6.7094	- 5.7074	- 4.7054
Montm-Na	-6.3690	-29.6252	-0.309	-0.109	-0.091

Les valeurs de  $\Delta G$  et de  $\Delta H$  à différentes températures sont des valeurs négatives, indiquant que l'adsorption de méthylorange par nos adsorbants est spontanée, exothermique et que le système ne gagne pas l'énergie d'une source externe. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [69].

La valeur négative de  $\Delta S$  indique une diminution de caractère aléatoire à l'interface du solide / solution lors de l'adsorption de MO par nos adsorbants.

## *Conclusion générale*

La pollution et le contrôle de l'eau sont très importants ces dernières années. Les colorants sont considérés parmi les polluants les plus courants dans le monde. L'adsorption reste la méthode la plus courante pour éliminer les colorants des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus préféré en raison de sa grande capacité d'adsorption. Ces dernières années, des adsorbants plus économiques ont été utilisés à la place du charbon actif.

Dans ce cadre, nous avons proposé de réduire le colorant anionique de MO par adsorption tout en remplaçant le charbon actif par de nouveaux adsorbants à base de la bentonite Algérienne (Roussel de Maghnia).

Dans ce contexte, nous avons procédé au premier lieu à la préparation de matériaux adsorbants à savoir montmorillonite sodique et montmorillonite intercalée par tension actif CTAB selon des conditions opératoires optimales.

Les différents tests d'adsorption de ce colorant ont mené aux résultats suivants :

- Le temps de contact a été trouvé 1 heure et la modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé sa conformité au modèle de pseudo-deuxième ordre.
- La capacité d'adsorption de MO a été au maximum avec un pH acide égale à 2 due aux attractions électrostatiques élevées entre les charges négatives de MO et les charges positives des couches de montmorillonite.
- L'étude des isothermes expérimentales a montré un taux d'élimination de MO important de 95% par Montm-CTAB, ceci est dû au fait que les charges positives à la surface d'adsorbant facilitent l'adsorption des anions de méthylorange, ce qui conduit à une meilleure capacité d'adsorption par rapport à la montmorillonite sodique.
- La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de LANGMUIR décrit bien pour le Montm-Na et la Montm-CTAB.
- L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption de MO a montré que les taux d'éliminations sont diminués, indiquant que le processus d'adsorption est spontané et exothermique.

De fait de l'importance économique et stratégique de ce domaine, nous suggérons l'application de l'adsorption dynamique sur lit fixe de MO.

## *Annexe 1*

### **Purification de la bentonite**

Le but de cette purification est d'éliminer d'une part les impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite, etc.) qui se trouvent dans la bentonite naturelle, et d'autre part, de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par le sodium (bentonite homoionique sodique) et surtout l'obtention des fractions granulométriques  $< 2 \mu\text{m}$ . La procédure de purification et homoionisation a été reportée antérieurement [43].

L'échantillon de bentonite Roussel de (Maghnia) (10% en poids) est dispersé dans cinq litres d'eau distillée et le mélange est agité mécaniquement pendant une durée de huit heures afin d'assurer une meilleure dispersion (obtention d'une solution colloïdale).

Après une décantation de la suspension dans des éprouvettes de deux litres, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1M) et la suspension est soumise de nouveau à une agitation mécanique pendant une durée de quatre heures de contact. Cette opération est répétée quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile par l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ). Afin d'éliminer l'excès de NaCl, nous avons procédé à des lavages successifs par de l'eau distillée jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

La suspension est ensuite mise dans des éprouvettes de deux litres et la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est siphonnée par aspiration des dix premiers centimètres à l'aide d'une pipette Robinson-Kohn après une durée de huit heures selon la loi de Stokes. Le reste est réagit. Nous recommençons l'opération autant de fois jusqu'à ce que la fraction sus-jacente de la suspension de 10 cm devienne presque limpide après huit heures de repos. La suspension obtenue est séparée et est lavée cinq fois à l'eau distillée par centrifugation à grande vitesse (2300 tours / min) pendant 30 minutes afin d'éliminer l'excès du sel.

Enfin, pour éliminer les sels résiduels, nous avons procédé au traitement final des échantillons par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues sont mises dans des sacs d'acétate de cellulose. Ces derniers sont plongés dans des cristallisoirs remplis à moitié d'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

Par la suite, la montmorillonite sodique obtenue est séchée à 40°C pendant 72 heures afin d'éliminer l'eau qu'elle contient. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par Montm-Na

## Annexe 2

**Tableau 1** : détermination de l'absorbance en fonction de la concentration de méthylorange à  $\lambda_{\max} = 466 \text{ nm}$ .

Concentration (mg/l) $C_0$	1	2	4	8	12	16	20	30	40	100
Abs	0.7	1.4	2.8	5.6	8.4	11.2	14	21	28	70

**Tableau 2** : Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange sur Montm-CTAB

Temps de contact (min)	0	5	10	20	30
Abs	0	6.385	4.985	2.983	2.710
Quantité adsorbée (mg/g)	0	8.78	28.78	57.38	61.28

Temps de contact (min)	40	60	120	180	240
Abs	2.589	2.434	2.412	2.412	2.412
Quantité adsorbée (mg/g)	63.01	65.22	65.54	65.54	65.54

**Tableau 3** : Influence de temps de contact sur l'adsorption du méthylorange sur Montm-Na

Temps de contact (min)	0	5	10	20	30
Abs	0	6.787	6.405	6.177	6.037
Quantité adsorbée (mg/g)	0	3.04	8.5	11.75	13.75

Temps de contact (min)	40	60	120	180	240
Abs	5.935	5.812	5.812	5.815	5.817
Quantité adsorbée (mg/g)	15.21	16.97	16.97	16.92	16.90

**Tableau 4 :** Influence du pH sur l'adsorption du méthylorange sur Montm-CTAB

PH	2	4	6	8	10	12
Abs	0.320	0.737	2.516	1.863	4.876	5.536
Quantité adsorbée (mg/g)	95.4285	78.94	64.05	46.77	30.34	20.91

**Tableau 5 :** Influence du pH sur l'adsorption du méthylorange sur Montm-Na

pH	2	4	6	8	10	12
Abs	4.832	5.58	5.817	5.815	5.808	5.817
Quantité adsorbée (mg/g)	30.97	20.28	16.89	16.92	17.02	16.89

**Tableau 6 :** Influence de la concentration massique sur le taux d'élimination de méthylorange par Montm-CTAB

Concentration massique (g/l)	0,2	0,5	1	2	3	4	6	8
Abs	3.548	1.873	0.320	0.320	0.25	1.186	0.25	0.143
E %	48.4	73.242	95.428	95.428	97.428	97.34	96.4285	97.95

**Tableau 7 :** Influence de la concentration massique sur le taux d'élimination de méthylorange par Montm-Na

Concentration massique (g/l)	0.2	0.5	1	2	3	4	6	8
Abs	5.756	5.333	4.832	4.878	4.878	4.814	4.878	4.841
E %	17.77	23.81	30.97	30.3128	30.3128	31.2243	30.3128	30.8343

**Tableau 8** : Influence de la concentration de méthylorange sur Montm-CTAB

Concentration (g/l)	4	10	20	40	80	100	150	200
Abs	0.00091	0.0042	0.03871	0.08327	0.203	0.320	3.729	7.320
C <sub>e</sub>	0.013	0.06	0.553	1.1897	2.9	4.5715	53.2789	104.5715
Quantité adsorbée (mg/g)	3.9877	9.9502	19.4512	38.8103	77.10	95.428	96.7211	95.4285

**Tableau 9** : Influence de la concentration de méthylorange sur Montm-Na

Concentration (g/l)	4	10	20	40	80	100	150	200
Abs	0.02947	0.2618	0.654	1.456	3.7079	4.8321	8.2026	11.6564
C <sub>e</sub>	0.421	3.74	9.3429	20.8	52.97	69.030	117.1805	166.5202
Quantité adsorbée (mg/g)	3.579	6.260	10.6571	19.20	27.030	30.97	32.8195	33.4798

**Tableaux 10** : Influence de la température sur taux d'élimination de MO par Montm CTAB

Température (°c)	30	40	50
Abs	0.04530	0.07523	0.102497
Quantité adsorbée (mg/g)	93.5285	89.2517	85.3575
Concentration d'équilibre	6.4715	10.7483	5.8294

**Tableaux 11** : Influence de la température sur taux d'élimination de MO par Montm -Na

Température (°c)	30	40	50
Abs	5.1116	5.2256	5.3192
Quantité adsorbée (mg/g)	26.976	25.3482	24.011
Concentration	73.024	74.6517	75.9889



---

d'équilibre			
-------------	--	--	--

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mon père et ma mère qui ont toujours dans les moments de découragement ,me motiver au cours de la réalisation de ce travail.*

*À mes frères et sœurs et leur petite famille : Mohamed, moussa, abdelkader, mustapha ,meriem, bakhta, khayra, djouher, naima*

*À mon binôme **Sarra** avec elle j'ai partagé la réalisation de ce travail.*

*À tous mes amies*

*A ma famille Bakdi*

*À tous je dédie ce mémoire.*

**zahra**

---

*J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à :  
A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité, à celle  
Qui a tout souffert, sans me faire souffrir qu'elle trouve dans ce mémoire le  
Témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices,  
L'extrême amour et la bonté.*

*...Ma très chère mère.*

*A celui qui a été toujours la source d'inspiration et de courage, à l'homme  
à qui je dois ma réussite, mon bonheur, et tout le respect, qu'il trouve ici  
L'expression de mon affection.*

*...Mon très cher père.*

*Je didie ce modeste travail a mon mari Abdelhak  
A mes frères : Azzeddine , Mohamed, Karim , Ibrahim et seifeddine*

*A mon binôme : **Zahra** que j'ai partagé les bons et les durs Moments*

*A Toutes mes amis*

*A Toutes ma famille Addouche et LALILICHE*

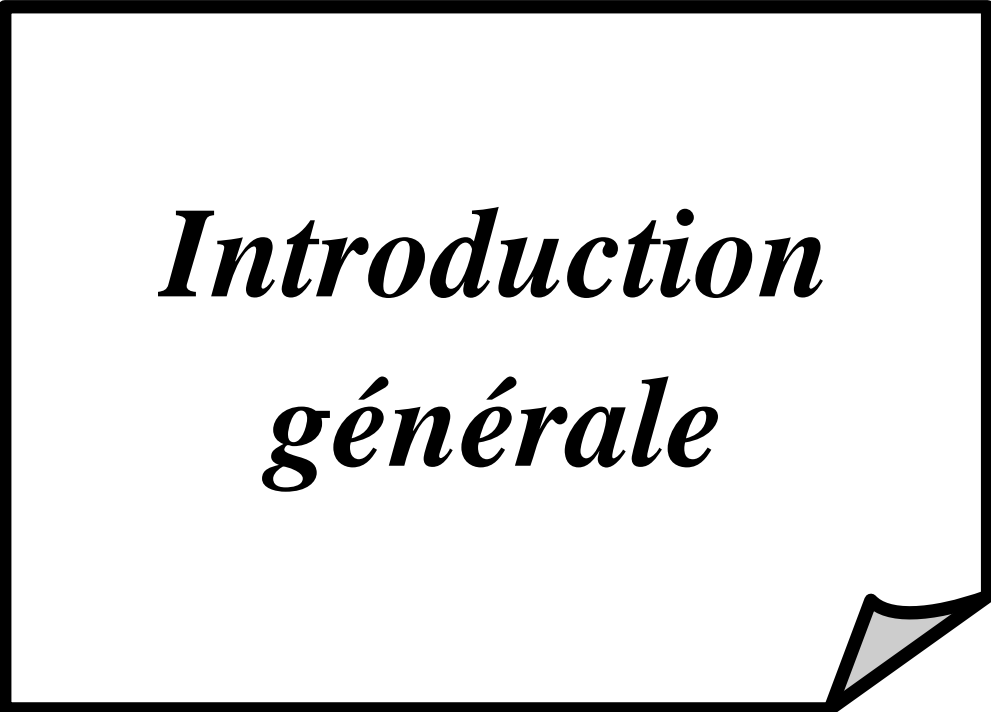
**sarra**

---

*A nos amies de la promotion 2017-2018 de génie de l'environnement: samia, lamia, chafika  
et yossef*

*A ceux que nous aimons et surtout ceux qui nous aiment*





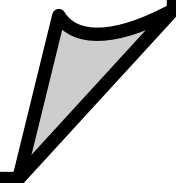
*Introduction  
générale*

***Chapitre I :***  
***Industrie textile***  
***et colorants***

***Chapitre II :***  
***Argiles et argiles***  
***intercalées***

***Chapitre III :***  
***L'adsorption***

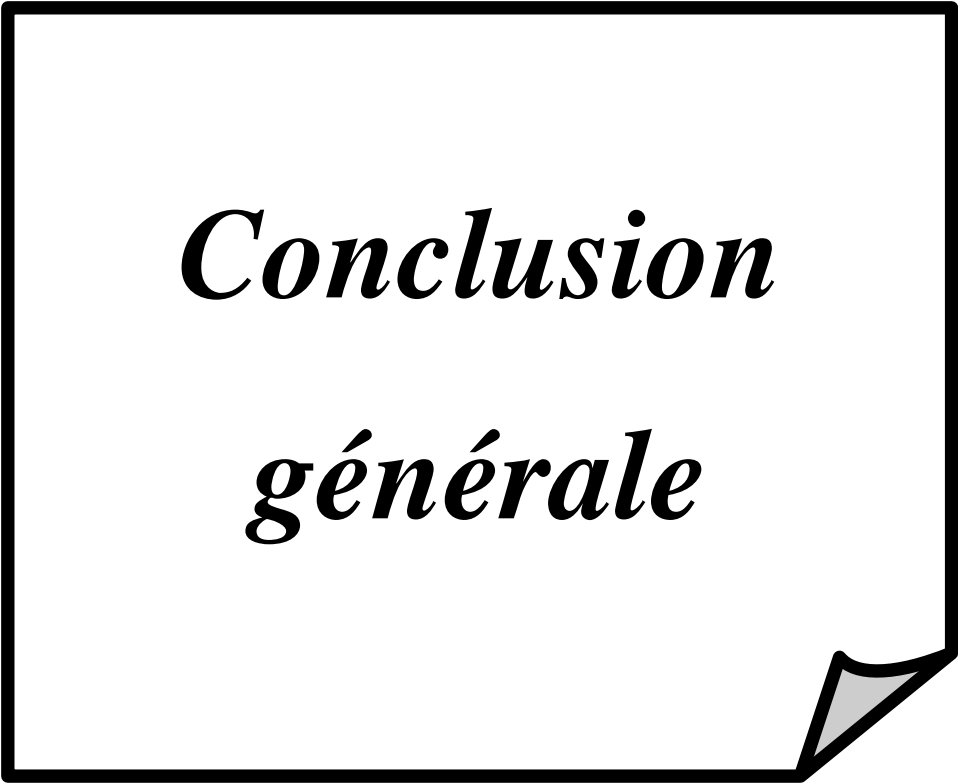
*Chapitre IV :*  
*Matériels et*  
*méthodes*  
*expérimentales*





**Chapitre V :  
résultats et  
discussions**





*Conclusion  
générale*



*Références  
bibliographiques*



***Annexes***



## Liste des Abréviations

**A** : Absorbance.

**B<sub>T</sub>** : fonction de la chaleur d'adsorption

**C** : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l)

**C<sub>o</sub>** : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/L)

**C<sub>e</sub>** : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

**K<sub>F</sub>** : constante de FREUDLICH relative à la capacité d'adsorption ((mg/g) (L/mg)<sup>n</sup>)

La forme linéaire

**K<sub>L</sub>** : constante de LANGMUIR

**K<sub>T</sub>** : constante de TEMKIN

**k<sub>1</sub>** : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>)

**k<sub>2</sub>** : constante de vitesse du processus d'adsorption pour le pseudo-second ordre (g/mol.min).

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

**MO** : méthylorange.

**Montm-CTAB** : montmorillonite intercalée par Bromure de Cetyl trimethyl d'ammonium

**Montm-Na**: montmorillonite sodique.

**n** : constante de FREUNDLICH relative à l'intensité d'adsorption

**q<sub>e</sub>**: quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

**q<sub>m</sub>**: capacité maximale de l'adsorbant (mg/g).

**R** : constante des gaz parfaits (J/mol °K)

**T** : température absolue (°K).

**t** : temps (min)

**UV-VIS** : l'ultraviolet visible

**V** : volume de la solution

**ε** : coefficient d'extinction molaire (L/mg cm ou L/mole cm)

**$\Delta H$**  : variation de l'Enthalpie (J/mole) ou (cal/mole)

**$\Delta G$**  : l'enthalpie libre standard (J/mole)

**$\Delta S$**  : variation de l'Entropie (J/mole . K) ou (cal/mole .K)

.

## *Listes des figures*

<b>Figure I.1:</b> Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques dans un court d'eau.....	10
<b>Figure II.1:</b> Structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim.....	17
<b>Figure III.1:</b> Classes des isothermes d'après Gilles et al cité par Naib (2006).....	25
<b>Figure IV.1:</b> Gisement de bentonite miocène de Hammam Boughrara (Roussel.....	34
<b>Figure IV.2:</b> Préparation de la Montm-CTAB.....	35
<b>Figure IV.3:</b> Structure chimique du colorant méthylorange.....	36
<b>Figure V.1:</b> Courbe d'étalonnage de méthylorange.....	39
<b>Figure V.2 :</b> Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée de MO par Montm-Na et Montm-CTAB (MO :100 mg/L, masse d'adsorbant :1g/L et température ambiante).....	40
<b>Figure V.3 :</b> Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour la Montm-Na.....	41
<b>Figure V.4 :</b> Représentation graphique d'une cinétique de pseudo premier ordre pour la Montm-CTAB.....	42
<b>Figure V.5 :</b> Représentation graphique d'une cinétique de pseudo deuxième ordre de Montm -Na.....	42
<b>Figure V.6 :</b> Représentation graphique d'une cinétique de pseudo deuxième ordre de Montm-CTAB.....	43
<b>Figure V.7 :</b> Influence du pH de solution sur la quantité adsorbée de MO par Montm-Na et Montm-CTAB (MO: 100 mg/L, masse d'adsorbant: 1g/L, temps de contact: 60 min et température ambiante).....	44
<b>Figure V.8 :</b> Influence de la concentration massique d'adsorbant sur le taux d'élimination de méthylorange (MO: 100 mg/L, temps de contact: 60 min, pH =2 et température ambiante).....	45
<b>Figure V.9 :</b> Isotherme d'adsorption de MO par Montm-Na et Montm-CTAB (MO: 100 mg/L, temps de contact: 60 min, pH =2, concentration massique d'adsorbant : 1g/L et température ambiante).....	46
<b>Figure V.10 :</b> Influence de la température sur le taux d'élimination de MO par Montm-Na et Montm-CTAB. (MO: 100 mg/L, temps de contact: 60 min, pH =2, concentration massique d'adsorbant : 1g/L).....	48
<b>Figure V.11 :</b> Variation de $\ln q_e/C_e$ en fonction de $1/T$ .....	49





## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	4
<b>Tableau II.1</b> : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces.....	14
<b>Tableau II.2</b> : Capacité d'échange cationique de quelques argiles.....	15
<b>Tableau II.3</b> : Principaux gisements de bentonite de la région de l'est d'Algérie.....	20
<b>Tableau II.4</b> : Principaux gisements de bentonite de la région l'Ouest d'Algérie.....	21
<b>Tableau III.1</b> : Les facteurs pratiquent définissant les deux types d'adsorption.....	24
<b>Tableau IV.1</b> : Propriétés physico-chimiques du colorant méthylorange.....	36
<b>Tableau V.1</b> : Paramètres de cinétique d'adsorption de MO par Montm-Na et Montm-CTAB.....	43
<b>Tableau V.2</b> : Valeurs des paramètres des modèles des isothermes pour l'adsorption de MO sur Montm-Na et Montm-CTAB.....	47
<b>Tableau V.3</b> : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de MO par Montm-Na et Montm-CTAB.....	49

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*وزارة التعليم العالي والبحث العلمي*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة*  
Université Djilali BOUNAAMA de Khemis Miliana  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Technologie



## *Mémoire de fin d'étude*

*En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en génie des procédés*

*Spécialité : GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT*

### *Thème du mémoire*

# *Elimination de méthyl orange par adsorption sur la montmorillonite-CTAB en milieu aqueux*

**Devant le jury composé de :**

- Président : M<sup>r</sup> Boudechiche.N
- Encadreur : M<sup>me</sup> REZALA. H
- Examinatrice : M<sup>me</sup> Chérifi.S

**Présenté par :**

- Addouche sarra
- Bakdi zahra

*Année universitaire : 2017/2018.*

### Références bibliographiques

- [1] N. Barka, A. Assabbane , A. Nounah, A. Albourine ,Y. Ait-ichou, « dégradations photo catalytique de deux colorants séparées et en mélange binaire par tio<sub>2</sub> », supporte Sciences & Technologie **A** – n°27 volume-b, Juin, pp. 09-16, (2008).
- [2] S. Sakaew , «Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite», Songklanakar J. Sci. Technol. 35 (4), 451-459, Jul. – Aug, (2013).
- [3] F. P. Sejie, M. S. N.Tabbiruka, «Removal of Methyl Orange (MO) from Water by adsorption onto Modified Local Clay (Kaolinite) », Physical Chemistry, 6(2): 39-48 DOI: 10.5923/j.pc. 0602.02, (2016).
- [4] F. kafife, «synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires (HDL) et application dans l'adsorption de colorant», Mémoire de Magister, Université de Mohamed Boudiaf Oran-Algérie, (2010).
- [5] B.Gouarir, « Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimique, en milieu aqueux », Mémoire de Magister Université Constantine-1, (2011).
- [6] M. Dégremont. « Technique de l'eau », 8<sup>ème</sup> édition, France, (1978).
- [7] G.E Zawlotzki , « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-vallée 2, France, (2004).
- [8] A. Djelloul, «Etude de modélisation de la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène », Thèse de Magister, Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2010).
- [9] M. Chouat, F. Laboubi, « Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif » Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider, Biskra, Algérie, (2013).
- [10] S. Frédérique, « Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman », thèse de doctorat, Université pierre et marie curie, (2008).
- [11] F.Z. Saidi, «Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée » , Mémoire de Magister Université Abou Bakr Belkaid - Tlemsen, Algerie, (2014).
- [12] R. Perrin, J.P. Scharef, « Chimie industrielle », Tome 2, Edition Masson, Paris, France, (1995).
- [13] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), « Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes », (2000).

- [14] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, « Chimie des couleurs et des odeurs », Nantes, Culture et technique, (1999).
- [15] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc.« pathologic basis of mucosal changes in the esophagus.what the endoscopist can (and must) see »,125–130, 31 (2001).
- [16] N. Bouanimba, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub> », Thèse de Doctorat, Université de Constantine- Algérie (2014).
- [17] N. Bouchrit, « traitement des colorant textiles par procédés de couplage:fenton-enzyme », Thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou-Algérie, (2016).
- [18] A. Colin , « Chimie organique », Tome 2, Propriétés et Caractéristiques Des Composés Organiques, Editions, Paris, France (1970).
- [19] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, « Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in Chinese hamster ovary cells », Cancer Res, 44:12-44:17 39 (1979).
- [20] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et Tunis el Manar, (2008).
- [21] G. Crini, « Non-conventional low-cost adsorbents for dyeremoval, Bioresour, Technol», 97 (9), 1061-1085, (2006).
- [22] A. Bengrine, « Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite », Mémoire de Magister, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen-Algérie, (2011).
- [23] A. Abdessemed, « Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux », Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine-Algérie, (2009).
- [24] N. Barkan, « 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 Iben Zohr-Marocain, (2008).

- [25] S. Mouaziz, « préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium- application à l'adsorption de bleu Telon », Mémoire de Master, Université de Tlemcen-Algérie, (2012).
- [26] L. Divert, p. Shulthof, « Le Traitement des eaux » ,PUF- Paris, France, (1980).
- [27] H. Roques, « Fondements théoriques du traitement chimique des eaux », Edition le Griffon Québec, Canada, (1984).
- [28] G. Saghon, « L'industrie laitière et la pollution de eaux », revue des Enil, (1980).
- [29] N. Rosenberg, X. Rousselin , « Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, » Document pour le médecin de travail, 111-114, 34 (1988).
- [30] M. Hedyatullah, « Les colorants synthétiques », 1<sup>ère</sup> édition, France, (1976).
- [31] S. kacha, M. S. ouali, S. elmelleh, « Elimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium, revue des sciences de l'eau 2 », p : 233-248, (1997).
- [32] J. Samaille, « L'argile en thérapeutique vétérinaire », Thèse de Doctorat , Université de Lyon-France, (2001).
- [33] S. Sahnoun, « préparation et caractérisation des argiles montmorillonite pontées par les complexes mixtes (titan-fer) », Mémoire d'ingénieur d'état, Université de khemis Miliana,- Algérie, (2010).
- [34] S.Barama,« Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes.Application à la déshydrogénation oxydante du méthane», mémoire de doctorat ; université de Houari Boumediene- Algérie (2011).
- [35] S. Bendou, « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », Mémoire de Magister, Université M'Hamed bougera –Boumrdes- Algérie, (2009).
- [36] I. Labib, « Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques », Mémoire de Magister, Université de Blida- Algérie, (2006).
- [37] k.Tizaoui, « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Alger », Mémoire de Magister, Université Abou bekr belkaid - Tlemcen-Algérie, (2013).
- [38] M. Iben Ghazala, « Saynètes des complexes Organo et inorgano- pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V- aglad-Marocaine, (2009).
- [39] F. Zahaf, « Etude structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants », Thèse de Doctorat, Université de Mascara-Algérie, (2017).

- [40] N. Barka, « Ladsorption de quelques micro- polluant sur les phosphate naturelles et le charbon actif », Mémoire de ingénieur d'état, Université Eben al Zohr, Marocaine, (2004).
- [41] A. Bouaziz, « Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus », Ecole Nationale polytechnique - Algérie, (2009).
- [42] M. Leferki, M. Matib, « Influence des cations  $\text{Na}^+$  sur l'hydrophobicité des bentonites pontées par  $\text{Al}_{13}$  », Mémoire D'ingenieur d'etat, Département de chimie industrielle, Université de Blida, Algérie, (2001).
- [43] H. Rezala, « Etude de l'oxydation des alkylaromatiques sur des argiles montmorillonitiques pontées par le  $\text{TiO}_2$ -photoirradié », Thèse de Doctorat, Département de chimie industrielle, Université de Blida, Algérie, (2009).
- [44] R.E .Grim, « Applied clay mineralogy », Edition Mc-Graw-Hill book company, New York, Toronto, London, (1962).
- [45] A. Khinif, «Elaboration de matériaux base d'argiles, caractérisation, et application à l'argile des polluants organiques », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf- Algérie , (2010).
- [46] A. Bernou, « Essai de traitement des effluents d'huileries d'olives par l'adsorption et combinaison avec le procédé fenton », Mémoire de Master, Université de Bouira, Algérie, (2015).
- [47] F.touileb, « Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales », Mémoire de Magister, Université m'hamed bougara boumerdes, Algérie, (2007).
- [48] B. Fouzia, « Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels », Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2006).
- [49] N. Oubagha, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, (2011).
- [50] A. W.Adamson, A. P .Gast, «physical chemistyl of surface» 4<sup>th</sup> edition, 808 (1997)
- [51] Y.S. Ho, G. McKay, «Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood», Trans IChemE, part B, 76 183-191,(1998).

- [52] A. Reffas, « Etude de l'adsorption de colorants organiques rougenylosan et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine de l'Algérie, (2010).
- [53] N. Sedira, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu denoyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia, Souk-Ahras, Algérie, (2013).
- [54] S. Bouacherine « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée », Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia, Souk-Ahras, Algérie, (2013).
- [55] N. Choufa « Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileu », Mémoire de Magister Université Mohammed, Chérif Massaadia Souk Ahras, Algérie, (2013).
- [56] L.Jimmy, Y.Humphre., E.George., L.Keller, « Techniques sélection, dimensionnement », Dunod, (2001).
- [57] N.Yahiaoui, « Etude de l'adsorption des composées phénolique des margiles d'olive sur carbonate de calciums hydroxy apatite et charbon actif », Mémoire de Magister, Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou- Algérie , (2012).
- [58] D. Bentirech, F. Ghorfa, « Adsorption des colorants anionique (noire BTNU, violet cibacète et rose sulfacide) par les bentonites algériennes modifiées », Mémoire d'Ingénieur d'état, Université de Blida, (1995).
- [59] D. Amrouche, A. Drouiche, « Adsorption des acides humiques par une bentonite Algérienne », Mémoire d'Ingénieur d'état, Université de Blida, (1996).
- [60] Z. Chemat, « Etude de l'adsorption des tentioactifs cationiques et non ioniques par la bentonite algérienne », Mémoire d'Ingénieur d'état, Université de Blida, Algérie, (1991).
- [61] A. Darnart, J. Bourneuf, « Petit larouse de médecine », Paris, (1989).
- [62] Y. Kiransan , R. Cheshmeh soltani , A. Hassani, S. karaca, A. Khataee, «preparation of cetyltrimethyl ammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye », Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2565-2577,45 (2014).
- [63] L. Amirouche, «Etude de pouvoir sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sons l'effet des irradiations micro-ondes» , Mémoire de Magister, de parement de chimie , Faculté des Sciences, Université de Mouloud Mammeri , Tizi Ouzou, Algérie, (2011).



- [64] M. Kiransan , R. D. Cheshmeh Soltani, A. Hassani, S. Karaca, A. Khataee, « Preparation of cetyltrimethyl ammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye», *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*,2565–2577,45 (2014).
- [65] A.Kamar, K. ushawaha, N.G upta, M. chattopad hyaya, «Removal methylene bleu and malachite green dyes from queues solution by-waste materials of daucus carata», *Journal of Saudi Chemical Society*, 200-207,18(2014).
- [66] K.s.Low, C.k.Lee, *bioreser technology*, 121-125,61(1997).
- [67] A. Atta, H. Al-hohedam, Z. Alothman, A. Abdel-khalek, «Characterization of reactive amphiphilic montmorillonite anagels and is applications for removal of toxic cationic dye and heary metals water pollutants », *Journal of industrial and Engineering chemistry*, 374-384,31(2015).
- [68] F. Is, H. Thorikul, « Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene », 115–120, 74 (2013).
- [69] D.Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji , Z. Xia , « Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and itsapplication for the removal of methyl orange » , *Chemical Engineering Journal* 1150– 1158,171 (2011).
- [70] B. zohra, K.aicha, S. Fatima , B .Nourredine, D. Zoubir, « Adsorption of direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrime thylaminonium bromide» .*chem Eng j* 136,295-305,(2008).
- [71] P. Tepmatee, P.Siriohannon, « Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminum pillared montmorillonite », *Materials Research Bulleti*, 4856-4956,48 (2013).



## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à remercier (ALLAH) le tout puissant le miséricordieux, qui nous a donné la force et patience d'accomplir ce Modeste travail.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur madame H. REZALA pour leur précieux conseils et leur assistance durant toute la période de la rédaction et préparation.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de cette étude.*



## *Résumé*

Dans ce travail, nous avons procédé à la préparation des matériaux basés sur l'usage de la bentonite provenant de gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). les produits de cette préparation ont été testés dans l'adsorption de méthylorange. L'influence des différents paramètres à savoir : le temps de contact, le pH du milieu, la quantité d'adsorbant, la concentration initiale d'adsorbat et la température sur l'adsorption de colorant anionique méthylorange ont été étudiés. les résultats obtenus montrent que la Montm-Na et la Montm-CTAB ont donné des capacités d'adsorption intéressantes avec des taux d'élimination de 30% et 95%, respectivement.

**Mots clés :** adsorption, méthylorange, bentonite intercalée par CTAB.

## *Abstract*

In this work, we have proceeded to prepare materials based on the use of bentonite from deposit of Roussel (Maghnia-Algeria). the products of this preparation were tested in the adsorption of Methyl orange. The effect of the various parameters, to know the contact time, pH, adsorbent amount, adsorbate initial concentration and the temperature on the anionic dye (methylorange) adsorption have been studied.the obtained results show that Montm-Na and Montm-CTAB gave interesting adsorption capacities with elimination rates of 30% and 95%, respectively.

**Key words:** adsorption, methyl orange, CTAB intercalated bentonite.

## *المخلص*

في عملنا هذا قمنا بتحضير المواد باستعمال البنتونيت روسل (مغنية الجزائر). تم اختبار المركبات المحضرة في امتزاز الميثيل البرتقالي تمت دراسة تأثير عوامل مختلفة: زمن التلامس، درجة حموضة الوسط، كمية المميز، التركيز الأولي للمميزات ودرجة الحرارة على امتزاز الملون الانيونيني الميثيل البرتقالي. النتائج المحصل عليها تبين ان المونتموريونيت الصودي و المونتموريونيت المعمد ب:CTAB تعطي قدرات امتزاز هائلة مع معدلات نسبة الإزالة تبلغ 30% و 95% على التوالي.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، الميثيل البرتقالي، البنتونيت المعمد ب:CTAB.

## Table de matière

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Introduction générale.....	1

### ***Chapitre I :généralité sur les colorants***

I.1 : Introduction.....	3
I.2. Industrie textile.....	3
I.3. Colorants.....	4
I.3.1.Revue bibliographique.....	4
I.3.2. Définition.....	4
I.3.3. Classification.....	5
I.3.3.1. Classification chimique.....	5
I.3.3.2. Classification selon le domaine d'application .....	7
I.4. Danger des rejets textiles .....	9
I.5. Traitement d'épuration .....	10
I.5.1. Traitement primaire .....	10
I.5.1.1.prétraitement.....	10
I.5.1.2. Décantation primaire .....	10
I.5.2. Traitement secondaire .....	10
I.5.2.1. Traitement physico-chimique .....	11
I.5.2.2. Traitement biologique .....	11
I.5.3.Traitement de finition.....	11

### ***Chapitre II : Argiles et argiles intercalées***

II.1. Argiles.....	12
II.1.1. Généralités .....	12
II.1.2. Classification.....	12
II.1.2.1. Famille des minéraux argileux à 7 Å (famille de la Kaolinite).....	13
II.1.2.2. Famille des minéraux argileux à 10 Å (famille de la Sméctite et l'illite).....	13
II.1.2.3. Famille des minéraux argileux à 14 Å (famille de la Chlorite).....	13
II.1.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire.....	13
II.1.4. L'échange ionique dans les argiles.....	14

II.1.4.1. Capacité d'échange cationique des argiles.....	15
II.1.4.2. Capacité d'échange anionique des argiles.....	15
II.2. Argiles montmorillonites.....	16
II.2.1. Généralités sur la bentonite.....	16
II.2.2. Structure de la montmorillonite.....	16
II.2.3. Domaine d'application.....	18
II.2.4. Gisements de bentonite en Algérie.....	19
II.3. Argiles intercalées.....	22

### ***Chapitre III: Adsorption***

III.1. Définition.....	23
III.2. Type d'adsorption.....	23
III.2.1. L'adsorption chimique (chimisorption).....	23
III.2.2. Adsorption physique (physisorption).....	23
III.2.3. Distinction entre la physisorption et la chimisorption.....	23
III.3. Adsorption des liquides.....	24
III.3.1. Isothermes d'adsorption.....	24
III.3.1.1 Classification des isothermes.....	24
III.3.1.2.1 Isotherme de FREUNDLICH.....	26
III.3.1.2.2. Isotherme de LANGMUIR .....	27
III.3.1.2.3. Isotherme de TEMKIN.....	27
III.3.2. Cinétique d'adsorption.....	28
III.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	29
III.4.1. Nature de l'adsorbant.....	29
III.4.2 Nature de l'adsorbat.....	29
III.4.3. pH.....	30
III.4.4. Concentration de l'adsorbat.....	30
III.4.5. Température.....	30
III.5. Techniques d'application de l'adsorption en milieu liquide.....	30
III.5.1. Adsorption statique.....	30
III.5.2. Adsorption dynamique.....	31
III.6. Utilisation de l'adsorption .....	31

## ***Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales***

IV.1. Introduction.....	32
IV.2. Produits et matériels.....	32
IV.2.1. Produits.....	32
IV.2.2. Matériels.....	32
IV.3. Méthode d'analyse des solutions.....	32
IV.3.1. Spectrophotomètre UV Visible.....	32
IV.3.2. Appareillage.....	33
IV.3.3. Méthode d'analyse.....	33
IV.4. Préparation des adsorbants à base de bentonite.....	33
IV.4.1. Echantillonnage.....	33
IV.4.2. Purification de la bentonite.....	34
IV.4.3. Intercalation de la montmorillonite par l'aluminium.....	34
IV.5. Mise en œuvre des tests d'adsorption (adsorption en batch).....	36
IV.5.1. Choix de colorant de méthylorange.....	36
IV.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	36
IV.5.3. Influence du temps de contact.....	37
IV.5.4. Influence du pH du milieu.....	37
IV.5.5. Influence de la masse des adsorbants.....	37
IV.5.6. Isotherme d'adsorption.....	38
IV.5.7. Influence de la température.....	38

## ***Chapitre V : Résultats et discussions***

V.1. Introduction.....	39
V.2. Courbe détalonnage.....	39
V.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	40
V.3.1. Détermination du temps de contact.....	40
V.3.2. Cinétique d'adsorption.....	41
V.3.2.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	41
V.3.2.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.....	42
V.4. Influence du pH sur l'adsorption.....	44
V.5. Influence de la quantité d'adsorbant.....	45
V.6. Isothermes d'adsorption.....	46
V.7. Etude des paramètres thermodynamiques.....	47

Conclusion générale..... 51

Références bibliographiques

Annexes

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des Abréviations