

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



Mémoire de fin d'étude
*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en chimie*
Spécialité: Chimie pharmaceutique

Thème :

Adsorption d'un colorant cationique par un matériau à base d'argile modifiée

Devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------------|-------------|
| - M ^r HAMIDI. M. | Présidente |
| - M ^{me} BOUKHATEM. H. | Promotrice |
| - M ^r HAMMOUDI. M. | Examinateur |

Présenté par :

M^{elle} SELAMI SARA.
M^{elle} ZERAIF SELMA.

Année universitaire : 2020 / 2021

Dédicaces

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

*A ma chère **mère** qui a été à mes côtés toute sa vie et qui a fait preuve de beaucoup de patience et qui m'a donné beaucoup de tendresse et d'amour.*

*A celui qui m'a offert tous le soutien dont j'ai besoin et sans lui je ne serai arrivée à ce stade d'étude, à mon très cher **père**.*

*A mes chères sœurs, **Yasmina** et **Fatima**, je vous dédie ce succès en témoignage de ma profonde affection.*

A tous les membres de ma grande famille.

A mes chères amies.

*A mon cher binôme **Selma**.*

A tous ceux qui me sont chères.

SARA

Dédicaces

Avec une énorme joie et un immense plaisir je dédie le fruit d'un long travail en reconnaissances et en sacrifices au cours de mon étude :

A ma chère mère

En témoignage de ma profonde gratitude et de mon incontestable reconnaissance, pour tous les sacrifices, toute la confiance qu'elle m'accorde et tout l'amour avec lequel elle m'inonde chaque jour.

A mon cher père

Qui est le meilleur père dans ce monde, pour son encouragement, sa confiance, son soutien moral et matériel et son amour infini.

A mes adorables sœurs MERIEM, KHOULOUUD et NOUR EL IMENE que j'aime, en leur souhaitant pleins de succès dans leur vie.

Ainsi à mes familles ZERAIF et ABIDELLAH qui n'ont cessé de m'encourager tout le long de ma vie.

A mon cher binôme SARA et sa famille.

A mes amies proches, merci pour vos conseils et votre soutien de tous les jours.

Je vous dédie ce travail car je ne peux que vous offrir ce que j'ai appris de mieux dans ma vie.

SELMA

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier en premier lieu le bon Dieu tout puissant de nous avoir aidé à réaliser ce discret travail.

Nous présentons nos sincères remerciements à nos parents qui ne cessent de nous porter leur soutien moral et matériel durant toute notre vie. Que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

*Nos remerciements spéciaux vont à notre promotrice **M^{me} BOUKHATEM** pour tous les efforts qu'elle a consenti tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle nous a toujours témoigné nous ont été d'une grande aide.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à tous les membres de jury, **M^r HAMIDI** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury, ainsi qu'à **M^r MOUMMEN** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nous remercions tous le personnel du département des sciences de la matière et spécialement à tous les enseignants de spécialité de chimie pharmaceutique et chimie fondamentale sans exception.

*Nos vifs remerciements et nos reconnaissances vont à **M^r CHAWCHI**, responsable du laboratoire d'analyse, pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour ses conseils judicieux.*

Nous adressons nos remerciements également à tous l'équipe du laboratoire de génie des procédés et les laboratoires des sciences de la nature et de la vie avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui nous avons encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

« SARA et SELMA »

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إزالة أزرق المثلين بالبنتونيت التجاري و mont-NiO باستعمال عملية الامتزاز. تمت دراسة تأثير بعض العوامل مثل وقت التلامس، كتلة الممز، درجة حموضة الوسط، التركيز الأولي للممتز و درجة الحرارة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الكمية الممتازة القصوى تقدر بحوالي 99.9 مغ/غ لكلا الممتزين. البيانات التجريبية الحركية موصوفة جيداً بنموذج الرتبة الثانية الزائفة و متساويات حرارة الامتزاز بنموذج لنقمير. بينت الدراسة الديناميكية الحرارية ان عملية الامتزاز تلقائية ، ناشرة للحرارة و فيزيائية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، البنتونيت التجاري، mont-NiO، أزرق المثلين، الحركية.

Résumé

L'objectif de cette étude est l'élimination de bleu de méthylène par bentonite commerciale et mont-NiO en utilisant le processus d'adsorption. L'influence de certains paramètres tels que temps de contact, masse d'adsorbant, pH du milieu, concentration initiale d'adsorbat et température ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée maximale est aux environs de 99.9 mg/g pour les deux adsorbants. Les données cinétiques expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre et les isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et physique.

Mots clés: Adsorption, bentonite commerciale, mont-NiO, bleu de méthylène, cinétique.

Abstract

The objective of this study is the removal of methylene blue by commercial bentonite and mont-NiO using adsorption processus. The influence of certain parameters such as contact time, adsorbent mass, pH of the medium, adsorbate initial concentration and temperature were studied. The results obtained show that the maximum adsorbed amount was around 99.9 mg/g for both adsorbents. The experimental kinetic data are well described by the pseudo-second order model and the adsorption isotherms by the Langmuir model. The thermodynamic studies showed that the adsorption processus is spontaneous, exothermic and physical.

Keywords: Adsorption, commercial bentonite, mont-NiO, methylene blue, kinetic.

Table de matière

Introduction générale.....	01
Chapitre 1 : Pollution des eaux et colorants	
1.1. Introduction.....	03
1.2. Pollution des eaux.....	03
1.2.1. Définition.....	03
1.2.2. Types de pollutions des eaux industrielles.....	04
1.2.2.1. Pollution physique.....	04
1.2.2.2. Pollution chimique.....	05
1.2.2.3. Pollution microbiologique.....	05
1.3. Colorants.....	05
1.3.1. Généralités.....	05
1.3.2. Classification des colorants.....	06
1.3.2.1. Classification chimique.....	06
1.3.2.2. Classification tinctoriale.....	9
1.3.3. Impact environnementale des effluents de colorants textiles.....	10
1.3.3.1. Dangers évidents.....	11
1.3.3.2. Dangers à long terme.....	11
1.3.4. Toxicité des colorants.....	12
1.3.5. Procédés de traitement d'effluent des colorants.....	13
Chapitre 2 : Adsorption	
2.1. Introduction.....	14
2.2. Définition.....	14
2.3. Types d'adsorption.....	14
2.3.1. Adsorption physique (ou physisorption).....	14
2.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	15
2.4. Mécanisme d'adsorption.....	16
2.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	16
2.4.2. Adsorption par liaison hydrogène.....	17
2.4.3. Adsorption par forces de Van der Waals.....	17
2.4.4. Rétention hydrophobe.....	17
2.5. Description du mécanisme d'adsorption.....	17

Table de matière

2.6.	Facteurs influençant l'adsorption.....	18
2.7.	Isothermes d'adsorption.....	19
2.7.1.	Classification des isothermes d'adsorption.....	19
2.7.2.	Modélisation des isothermes d'adsorption.....	20
2.8.	Cinétique d'adsorption.....	22
2.8.1.	Modèle du pseudo-premier ordre.....	22
2.8.2.	Modèle du pseudo-deuxième ordre.....	23
2.9.	Thermodynamique d'adsorption.....	24
Chapitre 3 :	Argiles	
3.1.	Introduction.....	26
3.2.	Définition des argiles.....	26
3.3.	Structure cristalline des minéraux argileux.....	26
3.4.	Classification des argiles.....	28
3.5.	Définition de la bentonite.....	29
3.6.	Structure cristallographique de la montmorillonite.....	30
3.7.	Microstructure de la montmorillonite.....	31
3.8.	Propriétés physico-chimique de la bentonite.....	32
3.9.	Domaines d'application des argiles.....	34
Chapitre 4 :	Matériel et méthodes expérimentales	
4.1.	Matériels et Produits.....	36
4.1.1.	Matériels utilisés.....	36
4.1.2.	Produits chimiques.....	36
4.2.	Protocole expérimentale.....	36
4.2.1.	Préparation de l'adsorbant mont-NiO.....	36
4.2.2.	Préparation de solution mère de l'adsorbat.....	37
4.3.	Méthode d'analyse des solutions.....	37
4.3.1.	Spectrophotométrie UV – Visible.....	37
4.4.	Mise en œuvre des tests d'adsorption.....	38
4.4.1.	Colorant utilisé.....	38
4.4.2.	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	39
4.4.3.	Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption.....	39
4.4.3.1.	Effet du temps de contact.....	39
4.4.3.2.	Effet de masse d'adsorbant.....	40

Table de matière

4.4.3.3.	Effet du pH.....	40
4.4.3.4.	Effet de la concentration initiale de colorant (Isothermes d'adsorption).....	40
4.4.3.5.	Effet de la température.....	40
Chapitre 5 :	Résultats et discussion	
5.1.	Introduction.....	42
5.2.	Courbe d'étalonnage.....	42
5.3.	Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption.....	42
5.3.1.	Effet du temps de contact.....	42
5.3.2.	Effet de masse d'adsorbant.....	43
5.3.3.	Effet du pH.....	44
5.3.4.	Effet de la concentration initiale de colorant (Isothermes d'adsorption).....	45
5.3.5.	Effet de la température.....	46
5.4.	Cinétique d'adsorption.....	47
5.5.	Isothermes d'adsorption.....	49
5.6.	Paramètres thermodynamiques.....	52
	Conclusion générale.....	54

Références bibliographiques

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale

Plusieurs secteurs industriels tels que les teintures du textile, les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques...utilisent de nombreuses familles de colorants en consommant des quantités importantes d'eau et rejettent des effluents dans la nature. Ces rejets industriels présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement [1, 2]. Cette pollution est causée par les colorants synthétiques qui sont stables aux agents oxydants et non biodégradables à cause de la présence des noyaux aromatiques dans leurs molécules [1]. Ils dérèglent surtout les cycles biologiques, ce qui affecte négativement la faune et la flore et provoquent des risques sanitaires [2, 3].

Les normes de la chimie verte et de protection de l'environnement sont maintenant sévères et obligent les industries à traiter leurs effluents [2]. Ce qui nécessite d'appliquer des processus de dépollution efficaces ; pour diminuer ou lutter contre ce danger ; tels que les techniques d'adsorption, de coagulation/floculation, de précipitation,...etc [1].

L'adsorption est une méthode physicochimique simple, économique et très utilisée pour traiter les effluents contenant des contaminants organiques comme les colorants [2]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant tels que les argiles, les alumines, le charbon actif...etc [5].

Les argiles sont des matériaux peu onéreux et facilement accessibles qui présentent d'excellentes propriétés d'échanges cationiques [6]. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une surface spécifique intéressante vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants [4,7].

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour objectif principal l'adsorption d'un colorant cationique (bleu de méthylène) par bentonite commerciale et montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel (mont-NiO).

Notre travail est présenté en deux parties partagées en cinq chapitres essentiels :

La première partie est une étude bibliographique, elle est subdivisée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différents types de colorants appartenant au domaine du textile. Nous exposerons également les problèmes de pollution que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

Introduction générale

Le deuxième chapitre est dédié à la description du phénomène d'adsorption, ses types et son mécanisme, ainsi que les modèles employés pour décrire l'adsorption sont présentés et les principaux facteurs influençant l'adsorption sont également évoqués.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des notions essentielles sur les minéraux argileux et les principales familles d'argiles.

La deuxième partie "Matériels, méthodes et résultats" est organisée autour de deux chapitres :

Dans le quatrième chapitre, les appareils, les produits et les protocoles expérimentaux seront présentés, ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux comme : le temps de contact, le pH de solution, la masse de l'adsorbant, la concentration initiale de colorant (isothermes d'adsorption) et la température.

Le cinquième chapitre est consacré aux discussions des résultats obtenus de l'élimination du bleu de méthylène par les deux adsorbants.

Enfin, Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

1.1. Introduction

Les eaux des industries textiles sont chargées de nombreux micropolluants organiques, notamment certains colorants concentrés en quantité importante. Ces effluents industriels se caractérisent par un niveau élevé de coloration due à la présence de colorants résiduels qui ne se sont pas fixés aux fibres durant le procédé de teinture. Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité due à la présence dans leurs molécules des composés aromatiques. Ces rejets pollués possèdent une toxicité importante vis-à-vis des organismes vivants et l'environnement. En effet, ces rejets sont considérés comme des polluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces, d'où la nécessité de mettre au point des procédés de dépollution spécifiques. De nombreuses études ont été effectuées dans le but de traiter ces effluents. Parmi les procédés proposés le procédé d'adsorption qui a été largement utilisé pour traiter les effluents industriels.

1.2. Pollution des eaux

1.2.1. Définition

L'eau se caractérise par un pouvoir de solubilité élevé qui permet de dissoudre les sels minéraux, des substances polaires et non polaires qui provoquent la pollution des eaux [8]. En générale, cette contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels. Ces substances polluantes peuvent avoir des origines urbaine (activités domestiques, eaux d'égout, eaux de cuisine...), agricole (engrais, pesticides) ou industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...) [9]. L'ensemble de ces substances polluantes sont récapitulés dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1. Classifications des substrats polluants [10].

Classification selon	Polluants
Taille	Matières décantables ou flottantes Matières fines en suspension Matières colloïdales Matières solubles
Pouvoir de dégradation	Matières biodégradables -aisément dégradables -lentement dégradables Matières non-biodégradables
Structure chimique	Matières organiques Matières inorganiques

1.2.2. Types de pollutions des eaux industrielles

Les eaux polluées sont spécifiques par leur volume et leur composition [9]. On distingue trois types de pollution:

1.2.2.1. Pollution physique

Ce type de pollution résulte essentiellement aux substances en suspension (matières solides). On distingue :

a. Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles, ainsi que les eaux de ruissellement [9].

b. Pollution thermique

Elle résulte des rejets d'eaux à température trop élevée qui influent à la fois sur la solubilité de l'oxygène et sur l'équilibre biologique du milieu et peut également provoquer de véritables bouleversements dans l'environnement biocénotiques [8].

c. Pollution radioactive

Cette pollution est liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [9]. Elle peut déclencher un cancer de type leucémie ou provoquer des percussions d'ordre génétique en particulier les malformations congénitales parmi la descendance [8].

1.2.2.2. Pollution chimique

Elle résulte des polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Cette pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,...), les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les polychlorobiphényles, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc.... [11].

1.2.2.3. Pollution microbiologique

Elle provient des rejets des eaux résiduaires urbaines qui sont très chargées en germes intestinaux [8]. L'eau polluée se charge alors des microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [11]. Ces germes sont à l'origine de la propagation des maladies infectieuses (peste, choléra, poliomyélite, hépatite virale, etc....) [8].

1.3. Colorants

1.3.1. Généralités

Les colorants possèdent outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements [12]. La coloration est liée au phénomène d'absorption du rayonnement lumineux dans le spectre visible [13]. Elles sont largement utilisées dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs [14]. De plus, les colorants synthétiques sont fabriqués principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [15]. Ces colorants sont généralement consistant en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes qui sont récapitulés dans le tableau 1.2 et également des structures aromatiques conjuguées comme les cycles benzéniques, anthracène, térylène, etc. [16,17]. Les groupes auxochromes peuvent intensifier ou changer la couleur [18].

Tableau 1.2. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [12].

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

1.3.2. Classification des colorants

1.3.2.1. Classification chimique

Cette classification chimique se repose sur la structure chimique (nature du groupe chromophore) du colorant [19].

a. Colorants azoïques

Les colorant azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques (fig.1.1) [20]. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques [16]. Ces colorants sont caractérisés par des groupes réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les groupes (-OH, -NH, -SH) des fibres naturelles tels que le coton, la laine et la soie [21].

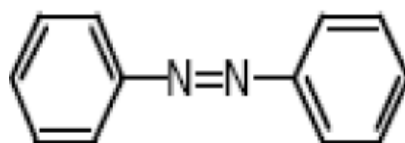


Figure 1.1. Structure chimique d'un colorant azoïque [22].

b. Colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement carbonyle >C=O sur un noyau benzénique (fig.1.2). Ils sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles et/ou amines [16]. Cette classe de colorants présentant souvent la meilleure stabilité à la lumière et aux agents chimiques [20].

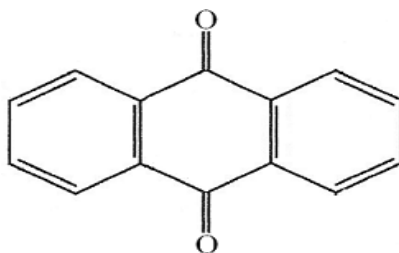


Figure 1.2. Structure chimique d'un colorant anthraquinonique [23].

c. Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (fig.1.3) [12].

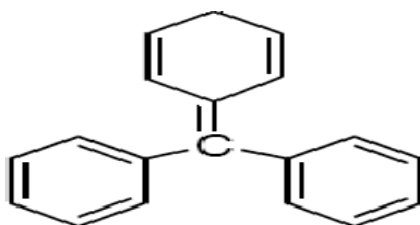


Figure 1.3. Structure chimique d'un colorant triphénylméthane [24].

d. Colorants indigoïdes

L'indole est un composé bicyclique qui est trouvé dans certains escargots de mer et la plante indigo (fig.1.4) [24]. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [26].

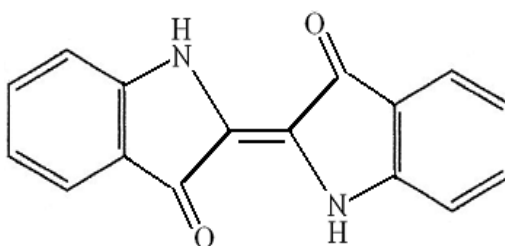


Figure 1.4. Structure chimique d'un colorant indigoïde [23].

e. Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des dérivés de la fluorescéine halogénée (fig.1.5) [27]. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [12].

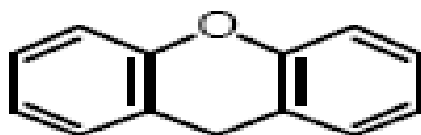


Figure 1.5. Structure chimique d'un colorant xanthènes [19].

f. Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre [21]. Caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) (fig.1.6) [27]. Ils sont actuellement encore utilisés grâce à leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire [19].

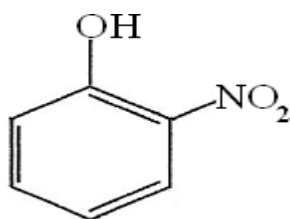


Figure 1.6. Structure chimique d'un colorant nitro [15].

j. Colorants phtalocyanines

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre et présentent des analogies avec des pigments naturels tels que la chlorophylle et l'hémine du sang [21]. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (fig.1.7) [16].

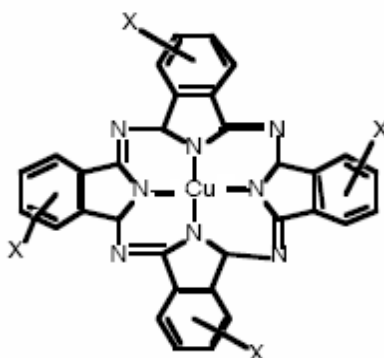


Figure 1.7. Structure chimique du phtalocyanine de cuivre [22].

1.3.2.2. Classification tinctoriale

Cette classification est basé sur la méthode d'application du colorant aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

a. Colorants cationiques ou basiques

Les colorants basiques sont des sels d'amines organiques (chlorhydrates, nitrates, oxalates, sulfates, etc.), ce qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau [21]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres [17].

b. Colorants anioniques ou acides

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates [12]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [21].

c. Colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres [24]. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques [22].

d. Colorants réactifs

Ils contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres [14]. Les types de groupes réactifs les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone [25]. Ces colorants sont solubles dans l'eau [12].

e. Colorants de cuves

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau [13]. Ils peuvent être dérivés de l'indigo ou de l'antraquinone et ils se transforment par réduction en milieu alcalin en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau (fig.1.8) [21]. La teinture se termine par la réoxydation dans le site du colorant sous sa forme insoluble initiale [17].

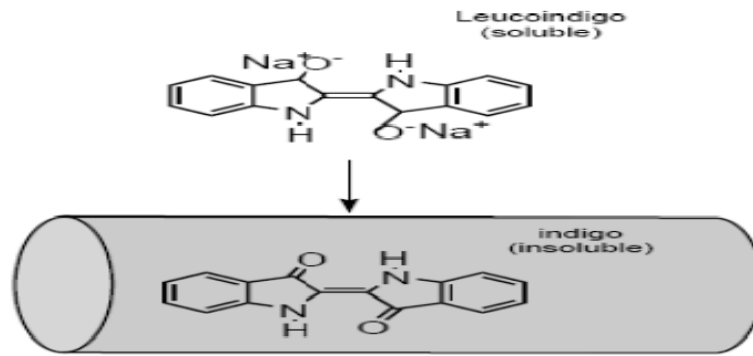


Figure 1.8. Structure chimique d'un colorant de cuivre [22].

f. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau [14]. Ils se dissolvent dans les fibres synthétiques et dans le triacétate et acétate de cellulose [21]. Ils sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [12]. Ils donnent des couleurs stables à la lumière, aux actions thermiques, aux acides, au formaldéhyde...etc. [13].

j. Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des colorants contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co) [16]. Ils ont une grande affinité pour les fibres protéiniques [25]. Elles présentent de meilleurs niveaux de solidité qui est due à la formation de complexes avec un ion métallique. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [16].

h. Colorants à mordants

Les colorants à mordants se constituent d'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 [22]. Ces colorants atteignent un pouvoir de former des complexes avec des ions métalliques qui sont fixés préalablement sur la fibre textile [25].

1.3.3. Impact environnementale des effluents de colorants textiles

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités de charges chimiques des rejets d'eau [23].

1.3.3.1. Dangers évidents

a. Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel [16]. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable [25]. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [28].

b. oxygénation

Les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène, à cause des rejets ponctuels des charges importantes de matière organique [16]. En effet, la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [15].

c. Couleur, turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [25]. D'autre part, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [27].

1.3.3.2. Dangers à long terme

a. Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [17].

b. Bioaccumulation

La substance s'accumule si l'organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques pour empêcher la résorption d'une substance coloré ou pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée [23]. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, sont exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [28].

c. Cancer

Les effets mutagènes, tératogène ou cancérigène des colorants apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [28].

d. Sous produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes. Les sous produits de chloration causent de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [29].

1.3.4. Toxicité des colorants

- Les colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques et dermatologiques [28].
- Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [24].
- Les colorants de la famille 2-aminoanthraquinone sont cancérigènes et mutagènes à l'homme comme ils sont irritants pour la peau, les yeux et le système respiratoire [30].
- Des effets d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [24].
- Les colorants azoïques sont responsables d'apparition d'hépatomes chez l'homme [27].
- Le contact des colorants indigoïdes peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive [27].
- La consommation des colorants azoïques peut être fatale et peut produire et/ou développer une toxicité neuronale aigue [26].
- L'indigo carmine peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients après injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire [27].
- Le colorant d'indigo peut causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [26].

1.3.5. Procédés de traitement d'effluent des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives [25]. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide [21,13]. Les techniques de dépollution en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types (physique, chimique et biologique) [26]. Ces techniques peuvent être appliquées selon la nature du polluant et le coût de l'opération du traitement [20]. Le procédé de traitement utilisé dans notre étude est l'adsorption.

2.1. Introduction

L'adsorption est un processus de séparation, de dépollution et de purification des gaz et des liquides; elle est la plus utilisée pour le traitement de l'eau et surtout des effluents des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutique [31]. Cette technologie a été proposée pour la première fois par Kayser en 1881 tandis que M. C. Bain a proposé la désorption en 1909, le phénomène inverse de l'adsorption [32].

2.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial réversible qui permet le passage d'espèces chimiques du soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz. Elle implique des attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions. Elle peut être physique ou chimique [33].

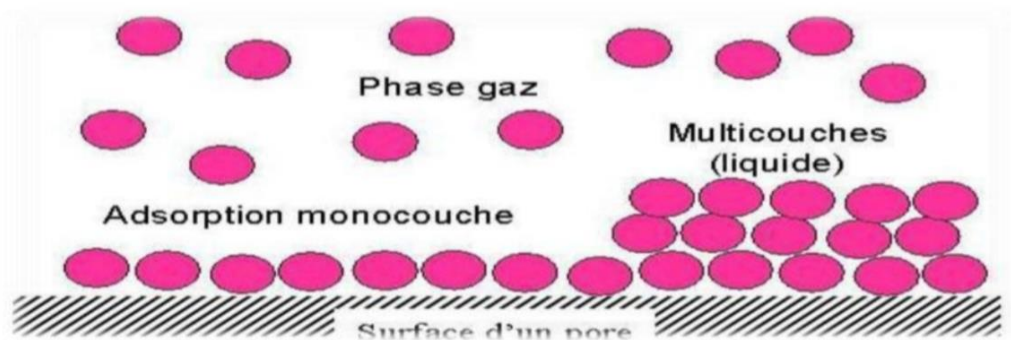


Figure 2.1. Phénomène d'adsorption [24].

2.3. Types d'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

2.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

La physisorption est un phénomène rapide, réversible et non spécifique en formant des multicouches: la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat [34]. L'adsorption physique a lieu à des très faibles interactions telles que les forces d'attraction de van der Waals et les forces

dues aux interactions électrostatiques de polarisation [35]. Ce processus se caractérise par des énergies de liaison peu importantes [34].

2.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est irréversible et se compose d'une couche monomoléculaire, elle est spécifique car elle s'accompagne d'une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées en conduisant à la rupture de liaisons chimiques; covalente ou ionique entre une molécule adsorbée et une position particulière de l'adsorbant (site chimiquement actif) [36].

La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat, ces forces sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques [36].

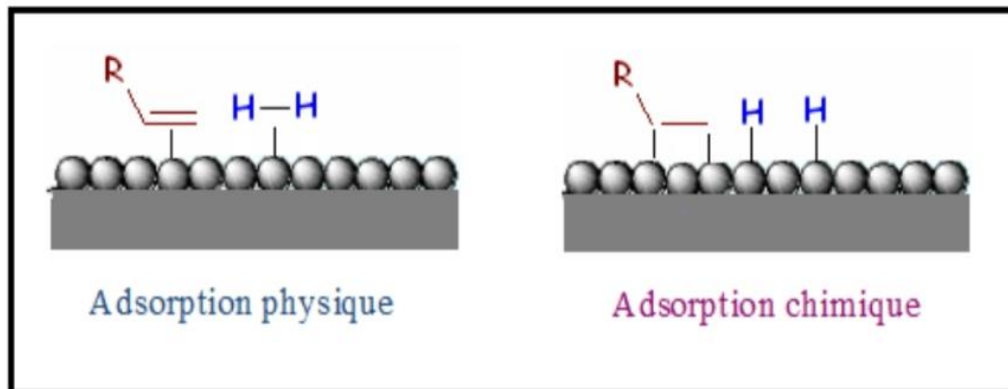


Figure 2.2 : Schéma des deux types d'adsorption (physique et chimique) [31].

Le tableau 2.1 résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau 2.1. Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [36].

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du phénomène	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 à 10kcal/mol	15 à 20 kcal/mol
Nature de liaison	Nature physique : Force de Van der Waals	Nature chimique : de type covalent
Spécificité cristallographique	Processus non spécifique à la géométrie atomique extérieure : Tout adsorbat a une affinité pour l'adsorbant	Spécifique : dépend de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique	Très rapide pratiquement indépendante de la température	Très lente
Processus de désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	Formation plusieurs couches	Formation d'une seule couche
Distance entre molécules et la surface du solide	Grande	Petite
Energies de liaisons	0 et 40 KJ / mol	Supérieur à 40 KJ / mol
Nature d'adsorbat	Quantité d'adsorbat enlevée dépend davantage de l'adsorbat que l'adsorbant.	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat.

2.4. Mécanisme d'adsorption

Les liaisons composées entre l'adsorbant et l'adsorbat sont de deux types: liaisons de fortes énergies et liaisons de faibles énergies. Selon ces liaisons, il existe quatre mécanismes principaux se produisant à l'échelle moléculaire [37] :

2.4.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme concerne les produits de forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les

groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant. Ces liaisons sont peu réactives [37].

2.4.2 Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports fonctionnels (oxygénés, hydroxyles...) peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, ce qui engendre une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption [37].

2.4.3. Adsorption par forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important [37].

2.4.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- Ce n'est pas d'une adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau [37].

2.5. Description du mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre principales étapes selon figure 2.2:

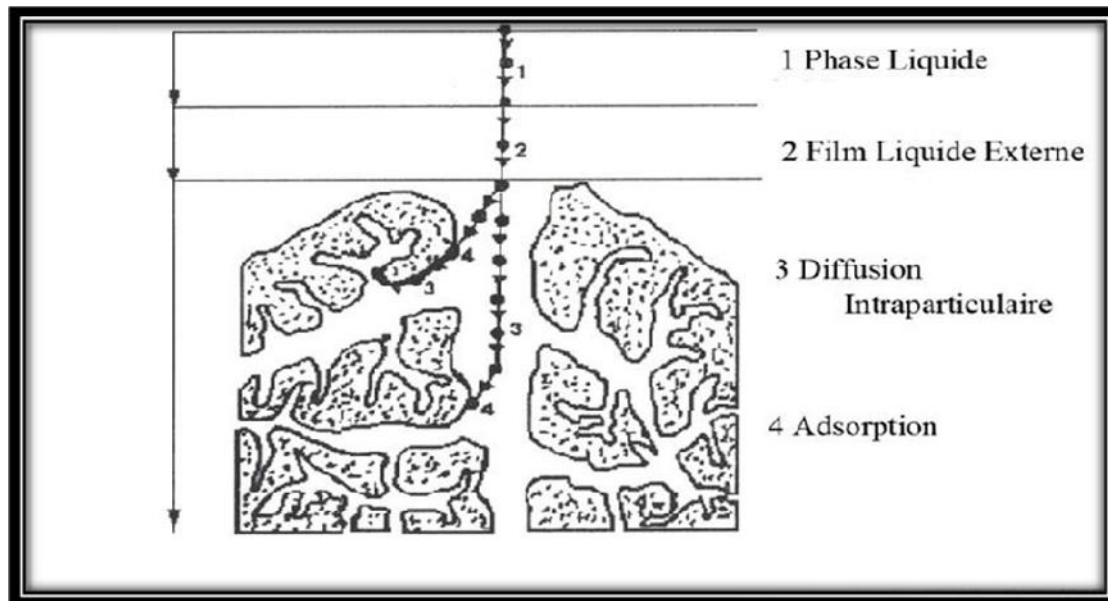


Figure 2.3. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [38].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [39].

2.6. Facteurs influençant l'adsorption

Parmi les paramètres qui peuvent influencer l'équilibre d'adsorption, nous pouvons citer:

- La surface spécifique du solide.
- La taille, la nature, la structure spatiale et de la concentration des substances à adsorber.
- Les paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et le pH [39].

2.7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est définie par la quantité adsorbée du contaminant en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre à une température constante [40].

2.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Il existe quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

En 1974, Giles et Coll [11] ont proposé cette classification selon ces hypothèses:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [41].

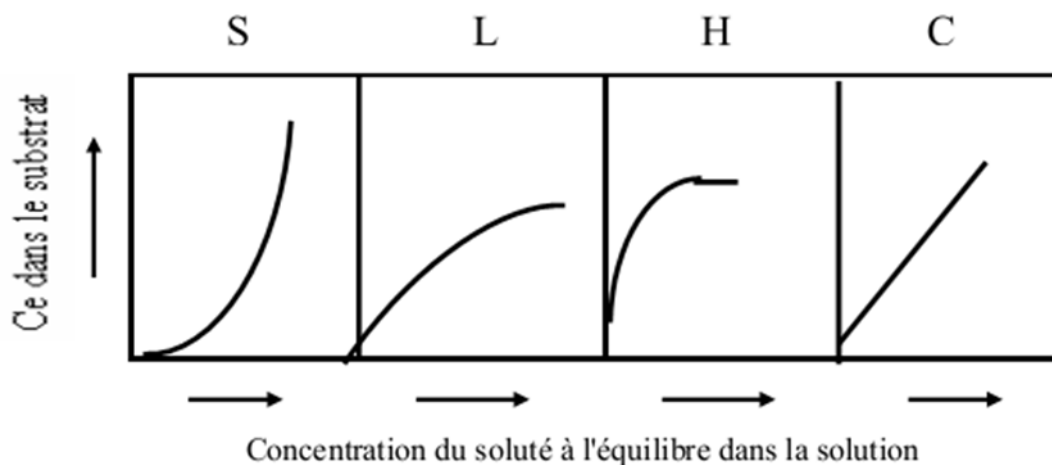


Figure 2.4. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll [41].

a. Isotherme de type S

Les isothermes de type S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement [42].

b. Isotherme de type L

Cette isotherme est sous forme d'un palier indiquant que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [43].

c. Isotherme de type H

Ce type de courbes s'observe lorsque les micelles adsorbées sur la surface de l'adsorbant sont en opposition de signe avec celles se trouvant en solution. Ainsi, une fois la première couche adsorbée, la seconde trouve des difficultés à se former. Ces isothermes ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, ce qui indique une grande affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant [43].

d. Isotherme de type C

Dans ce type d'isotherme; il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption avec le même coefficient de partage. Dans ce cas, les molécules flexibles de soluté peuvent pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [42].

2.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Parmi de nombreux modèles des isothermes, celles de Langmuir de Freundlich sont les plus utilisées pour déterminer la constante K_{ads} qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbat. Par ailleurs, le modèle de Temkin est utilisé dans le domaine d'adsorption des gaz sur les solides transposés à la phase liquide. Ce modèle peut déterminer la variation d'énergie d'adsorption du couple adsorbant / adsorbât [44].

a. Isotherme de Langmuir

Langmuir suppose que l'adsorption a lieu aux sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Il est alors supposé qu'une fois qu'une molécule d'adsorbat occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site, une valeur de saturation est donc atteinte [44].

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante [32] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq.2.1})$$

Avec :

K_L : constante de Langmuir.

q_m : quantité adsorbée maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g).

Le développement de l'équation ci-dessus conduit à cinq formes linéaires de l'isotherme de Langmuir; le tableau 2.2 les illustre [45] :

Tableau 2.2. Différents types du modèle de Langmuir.

Type	Equations linéaires	Tracé
Type 1	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Type 2	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$
Type 3	$q_e = -\frac{1}{K_L} \cdot \frac{q_e}{C_e} + q_m$	$q_e = f\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$
Type 4	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$

b. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme [32]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (\text{Eq.2.2})$$

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/ g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $1/n_f$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. Ou $0,3 < n < 0,5$.

Les constantes K_f et $1/n_f$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante [32]:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (\text{Eq.2.3})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de $1/n_f$ inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable [46].

c. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule [45]:

$$\frac{q_e}{q_{max}} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_T C_e) \quad (\text{Eq.2.4})$$

R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : Température absolue (K)

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (J.mol⁻¹)

K_T : Constante de Temkin (L.mg⁻¹)

d. Modèle de Langmuir-Freundlich :

C'est une équation basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes, l'expression dite de « Langmuir-Freundlich » est de la forme [24] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{q_m K_{LF}(C_e)^{1/n}}{1 + q_m K_{LF}(C_e)^{1/n}} \quad (\text{Eq.2.5})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre.

K_{LF} : Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich.

q_m : Quantité adsorbée maximal (mg/g).

n : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

2.8. 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 [47]:

2.8.1. Modèle du pseudo-premier ordre

En 1889, Lagergren a proposé l'hypothèse de ce modèle : l'adsorption est limitée par des liaisons créés entre l'adsorbat et l'adsorbant tel que l'équation cinétique de pseudo-premier ordre est la suivante [48] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.2.6})$$

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 la vitesse de la réaction d'adsorption (min^{-1}).

L'intégration de cette équation donne [46] :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{Eq.2.7})$$

2.8.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est le plus utilisé pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ho et Mckay ont proposé l'équation du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre qui est la suivante [46] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq.2.8})$$

Avec :

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

L'intégration de cette équation donne [32] :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (\text{Eq.2.9})$$

Avec :

q_e : est la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Les réarrangements de l'équation (Eq.2.9) donnent plusieurs formes linéaires citées dans le tableau suivant [45] :

Tableau 2.3. Différents types du modèle pseudo second ordre [45].

Type	Equations linéaires	Droite
Type 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} + t \frac{1}{K_2 q_e^2}$	$\frac{t}{q_t} = f(t)$
Type 2	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_e}$	$\frac{1}{q_t} = f\left(\frac{1}{t}\right)$
Type 3	$\frac{1}{t} = \frac{K_2 q_e^2}{q_t} - \frac{K_2 q_e^2}{q_e}$	$\frac{1}{t} = f\left(\frac{1}{q_t}\right)$
Type 4	$\frac{q_t}{t} = \frac{K_2 q_e^2}{q_e} \cdot q_t + K_2 q_e^2$	$\frac{q_t}{t} = f(q_t)$

2.9. Thermodynamique d'adsorption

L'étude thermodynamique permet de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et la spontanéité du processus (ΔG).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution (K_d) est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution. Il est donné par la relation suivante [50] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.2.10})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constante est défini comme suit en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Eq.2.11})$$

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution (K_d) :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d \quad (\text{Eq.2.12})$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Eq.2.13})$$

L'enthalpie libre standard (ΔG°) est reliée à l'enthalpie standard (ΔH°) d'adsorption et à l'entropie standard (ΔS°) par la formule suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (\text{Eq.2.14})$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq.2.15})$$

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

Le tracé de $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie standard (ΔH°), et l'entropie standard (ΔS°) est obtenue par l'ordonnée à l'origine. Ces deux derniers permettent de calculer l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG°) à différentes températures.

3.1. Introduction

Depuis l'antiquité, l'homme a utilisé l'argile comme matière première, essentielle à ses besoins quotidiens. Elles proviennent de l'altération physique des roches sous l'effet des variations de température, et surtout l'altération chimique au contact de l'eau qui permet de la dégradation en particules très fines [50]. Les minéraux argileux sont généralement cristallin, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques [24]. Les argiles sont divisées en deux grandes classes: les cationiques que l'on trouve abondamment dans la nature et les argiles anioniques plutôt rares dans la nature sont simples et relativement peu coûteuses à synthétiser au laboratoire. En effet, les argiles sont largement utilisées comme : adsorbants industriels, catalyseurs, échangeurs d'ions et agents de décoloration dans plusieurs domaines, dans l'industrie pharmaceutique, médicale, cosmétique, l'industrie des réfractaires et de la fabrication de nombreux produits céramiques [50].

3.2. Définition des argiles

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc [51]. L'argile est composée pour une large part de minéraux spécifiques silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, à structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,...) [52,53].

De nos jours, l'intérêt accordé à l'étude des argiles repose sur leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [24]. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de la plasticité, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles [54]. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique [55].

3.3. Structure cristalline des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés se caractérisent principalement par une structure en feuillets [12,56]. Ces feuillets sont constitués de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique, dont les sommets sont occupés par les ions d'oxygène et

hydroxyles. Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure [56].

-La couche tétraédrique formée par un atome centrale A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (fig. 3.1). L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å [56].

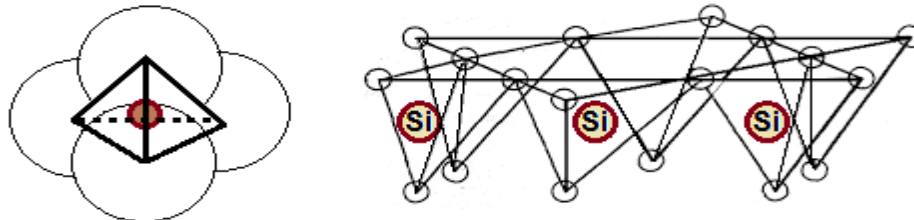


Figure 3.1. Couche tétraédrique des phyllosilicates [46].

- La couche octaédrique est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (fig. 3.2). L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [56].

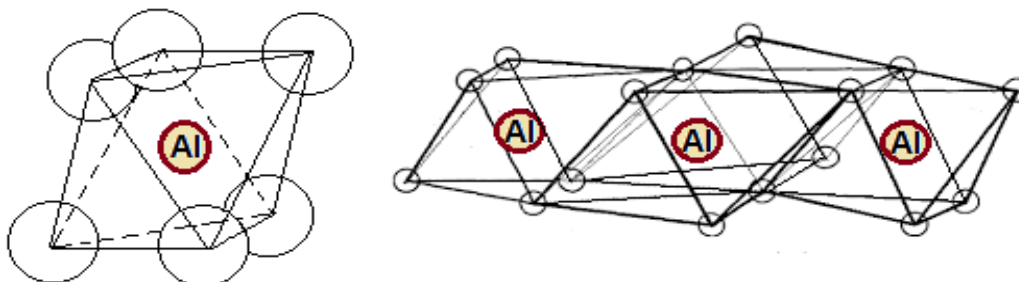


Figure 3.2. Couche octaédrique des phyllosilicates [46].

- Espaces interfoliaires qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des feuillets de type 1/1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas du groupe des minéraux 2/1 type talc ou pyrophyllite. D'autre part, ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique. Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ (fig.3.3) [46].

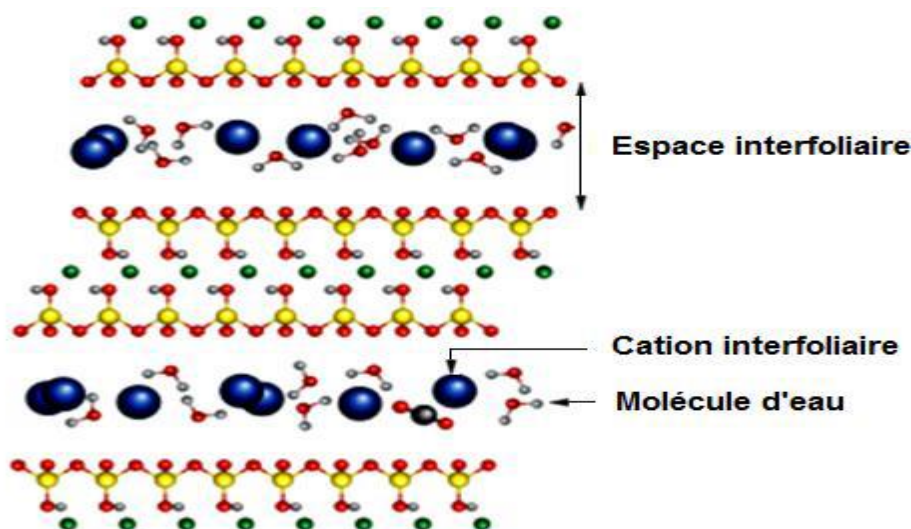


Figure 3.3. Représentation schématique de l'espace interfoliaire. Cas de cations interfoliaires hydratés [46].

3.4. Classification des argiles

D'après les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants: type de feuillets 2:1 ou 1:1; charge globale du feuillet; nature des cations interfoliaires, l'épaisseur et la structure du feuillet [54].

Il existe différentes classifications des minéraux argileux (tableau 3.1). La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Elles sont classées en quatre groupes [57]:

a. Minéraux à 7 Å (Kaolinite, Halloysite, Dombasite, ...) [54].

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1; son épaisseur est d'environ 7Å [58].

b. Minéraux à 10 Å (Pyrophyllite, Illite, Montmorillonite, Saponite,...) [54].

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1; son épaisseur est d'environ 10Å [58].

c. Minéraux à 14 Å (Chlorites) [54].

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires [58].

d. Minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents [57]. L'épaisseur du feuillet est variable [59]. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-micas, et l'illite-montmorillonite [57].

Tableau 3.1. Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèce [60].

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 Biedellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T ↑ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 0 5px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 0 5px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin: 0 5px;">T-O-T</div> </div>

3.5. Définition de la bentonite

Les argiles portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France [50]. La bentonite est une roche

volcanique contient 75% de montmorillonite [50, 24]. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune [57]. Elle peut également contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [24]. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [37]. Ainsi qu'elle contient un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à $2\mu\text{m}$ [53]. A l'état naturel, la bentonite est sodique ou calcique (ions compensateurs de sodium ou calcium) [61]. Les gisements de bentonite les plus importants en Algérie se trouvent dans l'Oranie. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [50].

3.6. Structure cristallographique de la montmorillonite

C'est des phyllosilicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: tétraédrique- octaédrique- tétraédrique (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} (fig. 3.4). La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C [57].

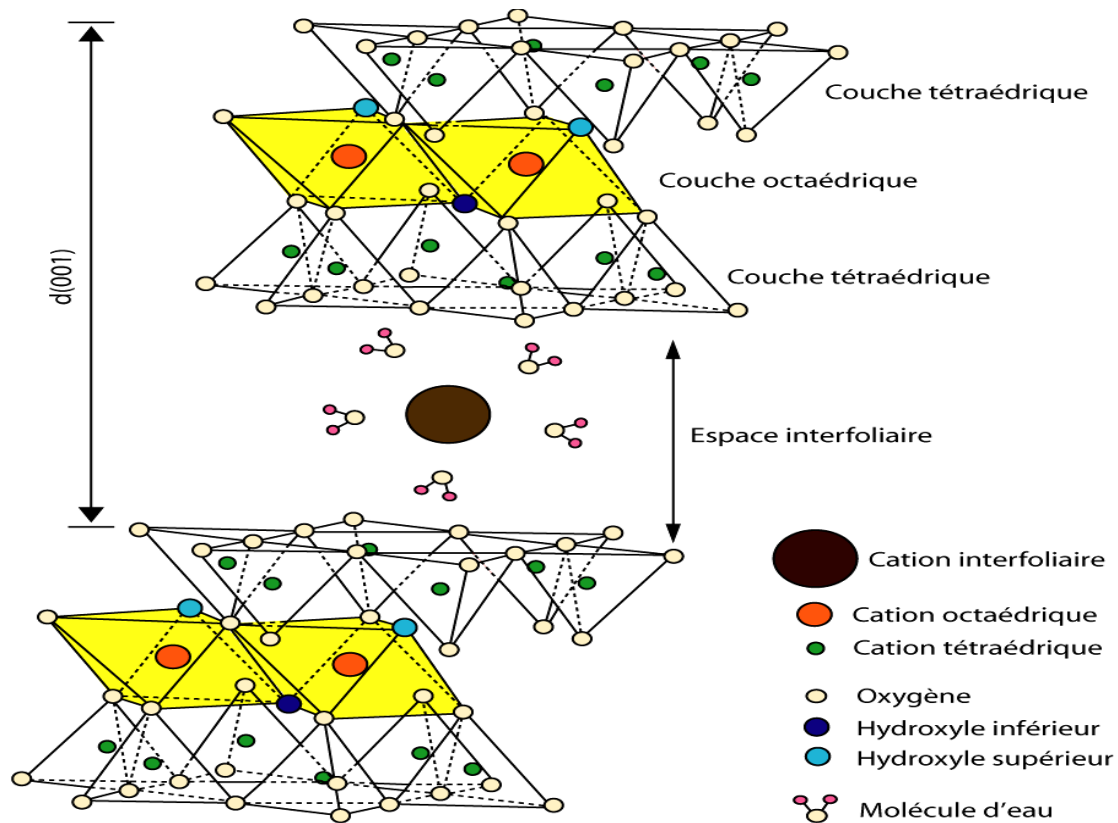


Figure 3.4. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [53].

3.7. Microstructure de la montmorillonite

À l'échelle microscopique de la montmorillonite (fig.3.5), on distingue :

a. Feuillet

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace interfoliaire, celui-ci contient à sa surface les ions compensateurs échangeables avec d'autres cations (ions lithium, calcium, sodium, magnésium) [58].

b. Particule primaire

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs [58].

c. Agrégat

L'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm) appelés agrégats [58].

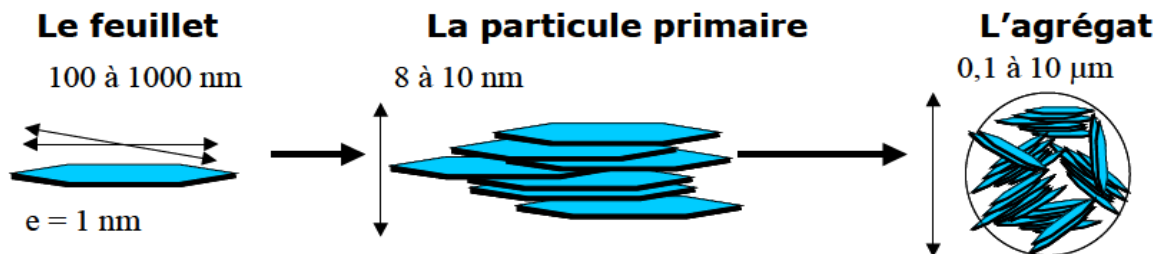


Figure 3. 5. Structure multi-échelle de la montmorillonite [57].

3.8. Propriétés physico-chimique de la bentonite

a. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). Elle est généralement donnée pour un pH neutre (pH=7) [24]. Cette propriété résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [62]. De plus, elle augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures [57].

Tableau 3. 2. Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [50].

Type d'argile	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Smectites	80-150
Vermiculite	120-200
Illite	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	< 10

b. Capacité de gonflement

Parmi les propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa capacité de gonflement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses [62]. Le gonflement des bentonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres (fig.3.6). De plus, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [57].

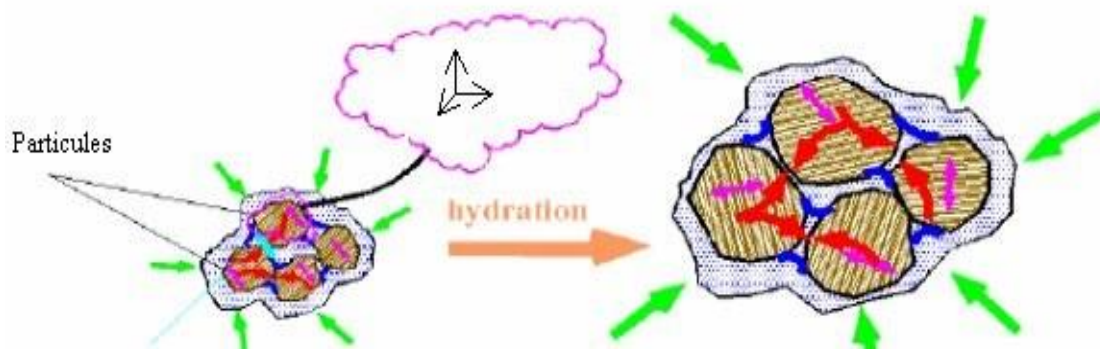


Figure 3.6. Argile gonflante [51].

c. Colloïdalité

La colloïdalité possède un rôle important pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [62]. Dans le cas de la montmorillonite, la

charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [57].

d. Surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. Elle est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [57]. Les montmorillonites possèdent: une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement des montmorillonites [57].

Tableau 3. 3. Valeurs de surface spécifique des particules argileuses [50].

Type d'argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	0	25	30

3.9. Domaines d'application des argiles

L'argile est largement utilisée dans de nombreux domaines industriels. Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers et les déchets radioactifs [57, 62]. Elle est utilisée également à la boue de forage comme un fluide de forage, absorption des huiles et graisses (dégraissage), liant pour les aliments du bétail [61, 62].

Dans l'industrie chimique, elle amorce certaines réactions : Alkylation de phénols, dimérisation et oligomérisation d'alcènes, synthèse d'aldéhydes, formation d'esters. Elle est utilisée comme source de silice et d'alumine, les montmorillonites (Mt) forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants, notamment les

montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols [24].

La bentonite à base de sodium est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique. La bentonite à base de calcium (pascalite) a des applications parapharmaceutiques (excipients, pansements gastro-intestinaux,...). Les argiles possèdent également des propriétés catalytiques dans le cracking des produits pétroliers et dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides; aussi les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite et les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle [24].

Elle est utilisée dans le domaine du génie civil comme voiles d'étanchéité, injections de ciment, pour les boues de forages, pour la fabrication des moules de fonderie, pour le bouletage du minerai de fer, comme additif aux amendements des sols [24]. Elle est également utilisée dans l'industrie du papier, textile, du cuir et pour les produits cosmétiques [51].

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation de l'adsorbant à base de la montmorillonite (mont-NiO) et son application à l'adsorption du colorant bleu de méthylène, ainsi que sa comparaison avec la bentonite commerciale.

4.1. Matériels et Produits

4.1.1. Matériels utilisés

- ❖ Balance analytique (Ivymen FA22048).
- ❖ Plaques chauffantes et d'agitation.
- ❖ Autoclave.
- ❖ Centrifugeuse.
- ❖ Etuve (SELECTAP).
- ❖ Secoueur (SELECTAP).
- ❖ pH - mètre (CRISON)
- ❖ Bain marie secoueur (Mettler).
- ❖ Spectrophotomètre UV-visible (UV-2005 SELECTAP).

4.1.2. Produits chimiques

- Bentonite commerciale (Biochem Chemopharma).
- Montmorillonite-Na (Maghnia - Algérie).
- Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) (Biochem Chemopharma).
- Carbonate de sodium (Na_2CO_3) (99.8%) (Biochem Chemopharma).
- Nitrate de nickel hexahydraté ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (98%) (Biochem Chemopharma).
- Acide chlorhydrique (HCl) (37%) (Biochem chemopharma).
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (98%) (Panreac).

4.2. Protocole expérimentale

4.2.1. Préparation de l'adsorbant mont-NiO

Pour la préparation, 5 g de montmorillonite sodique (mont-Na) a été lentement dispersée dans 500 ml d'eau distillée sous agitation vigoureuse pendant une nuit afin d'obtenir une suspension de 1%.

100 ml d'une solution de carbonate de sodium (0.025 M) est ajoutée goutte à goutte à la suspension de mont-Na avec agitation pendant 3 h. Ensuite, 100 ml d'une solution de nitrate de nickel hexahydraté (0.025 M) sous agitation qui s'est poursuivie pendant une nuit.

La suspension aqueuse résultante est mise dans une autoclave et traitée hydrothermalement à 100°C pendant 1h. Après ce processus hydrothermal, la suspension autoclaviée est laissée refroidir à température ambiante, puis le solide dans le mélange réagissant est séparé par centrifugation, lavé avec l'eau distillée plusieurs fois, séché à 100 °C, et enfin broyé pour obtenir une poudre fine que nous avons symbolisé par : mont-NiO.



Figure 4.1. Adsorbant mont-NiO: avant séchage (A) et après séchage et broyage (B).

4.2.2. Préparation de solution mère de l'adsorbat

La solution mère du bleu de méthylène (BM) d'une concentration de 100 mg/L a été préparé en mélangeant 0.1g de BM avec l'eau distillée dans une fiole jaugée de 1L.

4.3. Méthode d'analyse des solutions

4.3.1. Spectrophotométrie UV – Visible

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation des tests d'adsorption est la spectrophotométrie ultraviolet-visible.

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché comme le montre la loi de Beer-Lambert, elle est donnée par la relation ci-dessous :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{Eq.4.1})$$

Avec :

A : Absorbance.

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm).

L : Epaisseur de la cellule de référence (cm).

C : Concentration de l'élément recherché (mg/L ou mol/L).

4.4. Mise en œuvre des tests d'adsorption

4.4.1. Colorant utilisé

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique de formule brute est $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Il appartient à la famille des xanthènes. Sa masse molaire est de 319.86 g/mol. L'ensemble des propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le tableau 4.1 et la structure chimique est donnée par la fig 4.2.

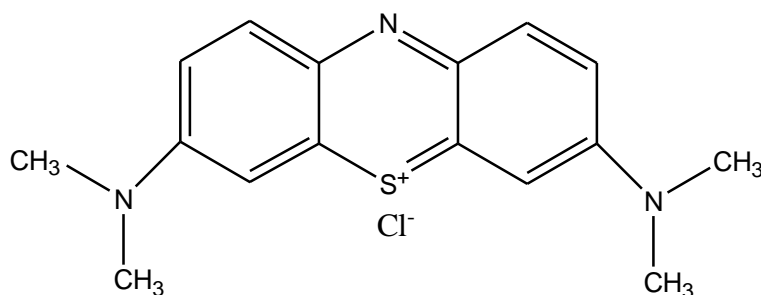


Figure 4.2. Structure chimique du bleu de méthylène [25].

Tableau 4.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [15].

Propriétés	BM
Numéro de CAS	61-73-4
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	319,86 g/mole
Point de fusion	180 °C
Densité	400 - 600
λ_{max}	665 nm
Etat	poudre
Couleur	bleu foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	50 g/L à 20 °C

4.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées (50 ml), nous procédons à la dilution de la solution mère de concentration initiale $C_0 = 100$ mg/L. Des dilutions successives sont réalisées (2; 4; 6; 8 et 10 mg/L). Les solutions filles de concentration différentes sont analysées par spectrophotométrie UV- visible à la longueur d'onde maximale égale à 665 nm.

Les lectures de l'absorbance (Abs) des différentes solutions permettent de tracer la courbe d'étalonnage $Abs = f(C)$.

4.4.3. Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption

4.4.3.1. Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption des colorants est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau adsorbant et la solution à dépolluer, contenant les molécules de colorant.

Nous mettons des quantités constantes de mont-NiO ou bentonite commerciale ($m = 25$ mg) en contact avec des volumes de 25 ml de solution du bleu de méthylène ($C_0=100$ mg/L) dans une série de flacons en verre placés sur un secoueur à une vitesse d'agitation de 150 tr/mn. Les temps de contacts choisis sont: 5, 10, 20, 30, 60 et 90 minutes.

Les solutions du bleu de méthylène obtenu sont séparées par centrifugation à une vitesse de rotation de 3200 tr/min pendant 10 minutes, puis analysées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde d'absorption maximale de 665 nm.

Les rendements d'élimination ($R(\%)$) et les quantités adsorbées (Q_e) du bleu de méthylène sont calculés par les relations suivantes :

$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (\text{Eq.4.2})$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq.4.3})$$

Où :

R : Rendement d'élimination du BM.

C_0 : Concentration initiale de BM (mg/L).

C_e : Concentration résiduelle de BM (mg/L).

Q_e : Quantité adsorbée par unité d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution de BM (ml).

m : Masse de l'adsorbant (mg).

4.4.3.2. Effet de masse d'adsorbant

Pour étudier l'influence de la masse sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Nous mettons des quantités constantes de mont-NiO ou bentonite commerciale ($m = 25$ mg) de mont-NiO ou bentonite commerciale en contact avec des volumes égaux à 25 ml de solution du bleu de méthylène ($C_0 = 100$ mg/L) dans une série de flacons en verre sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante. Les masses choisies sont: 10, 15, 20, 25, 30 et 40 mg. Après 10 minutes, les solutions du bleu de méthylène sont séparées par centrifugation et analysées par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\max} = 665$ nm.

4.4.3.3. Effet du pH

Pour étudier l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, des expériences ont été menées pour des valeurs de pH variant entre 3 à 11. L'ajustement de pH est fait par ajout de quelques gouttes d'une solution de HCl (0.1 M) ou par NaOH (0.1 M). Nous mettons des quantités constantes de mont-NiO ou bentonite commerciale ($m = 25$ mg) de mont-NiO ou bentonite commerciale en contact avec des volumes égaux à 25 ml de solution du bleu de méthylène ($C_0 = 100$ mg/L) dans une série de flacons en verre sous agitation pendant 10 minutes à température ambiante. Les pH choisis sont: 3, 5, 7, 9, 11 et pH naturel de solution. Après 10 minutes, les solutions du bleu de méthylène sont séparées par centrifugation et analysées par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\max} = 665$ nm.

4.4.3.4. Effet de la concentration initiale de colorant (Isothermes d'adsorption)

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la masse d'adsorbât, fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration résiduelle de la solution de BM (C_e).

Pour cela, nous introduisons dans une série de flacons en verre une masse constante (25 mg) de mont-NiO ou bentonite commerciale à laquelle nous ajoutons des volumes de 25 ml du bleu de méthylène de différentes concentrations initiales (30, 50, 70, 100, 120, 150, 200, 250 et 300 mg/L). Ces flacons sont placés sur un secoueur à température ambiante ($T \approx 25^\circ\text{C}$) et à pH naturel de solution ($\text{pH} = 5.8 - 6.3$). Les suspensions sont agitées pendant 10 minutes puis centrifugés et analysées par spectrophotométrie UV-visible à $\lambda_{\max} = 665$ nm.

4.4.3.5. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur la capacité d'adsorption de BM. Nous mettons 25 mg de mont-NiO ou bentonite commerciale en contact avec 25 ml de solution du

bleu de méthylène ($C_0=100$ mg/L) dans une série de flacons en verre. La température est variée dans l'intervalle de 25 à 50°C. Ces flacons sont placés dans un bain marie secoueur pendant 10 min. Les solutions du bleu de méthylène obtenu sont séparées par centrifugation à une vitesse de rotation de 3200 tr/min pendant 10 minutes. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est analysée par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde d'absorption maximale de 665 nm.

5.1. Introduction

Le but de cette partie est l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la bentonite commerciale et la montmorillonite modifiée par l'oxyde de nickel (mont-NiO). Ainsi nous présentons les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption du colorant, à savoir : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale de l'adsorbat (isothermes d'adsorption) et la température.

5.2. Courbe d'étalonnage

Nous établissons la droite d'étalonnage représentante des absorbances relatives au maximum d'absorption en fonction des concentrations des solutions aqueuses du colorant.

La courbe ci-dessous (fig. 5.1) est linéaire dans l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations. Cette courbe permet de mesurer les concentrations résiduelles des solutions.

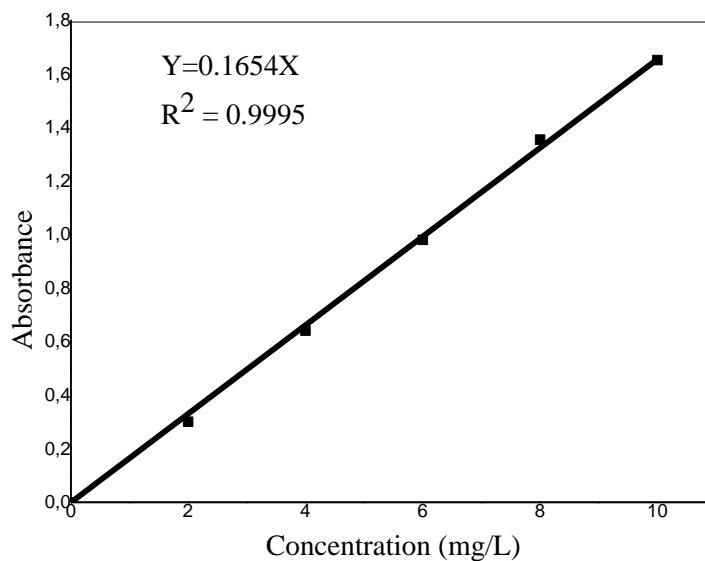


Figure 5.1. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

5.3. Effet de quelques paramètres influençant sur l'adsorption

5.3.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Comme le montre la figure 5.2, qui représente l'évolution de la quantité de colorant adsorbé par bentonite commerciale et mont-NiO en fonction du temps, les deux adsorbants présentent une forte affinité vis-à-vis de colorant BM dès les premières minutes de

contact adsorbant/adsorbat puis atteint l'état d'équilibre. Ceci peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps [63]. Le taux d'élimination est élevé et atteint plus de 99% et le temps d'équilibre de l'adsorption du colorant BM est de 10 min pour les deux adsorbants.

Rezala et al [64] ont étudié les capacités d'adsorption de colorant BM par mont-Al-OH; ils obtiennent une quantité adsorbée de 90 mg/g de la solution d'une concentration initiale de 100 mg/L.

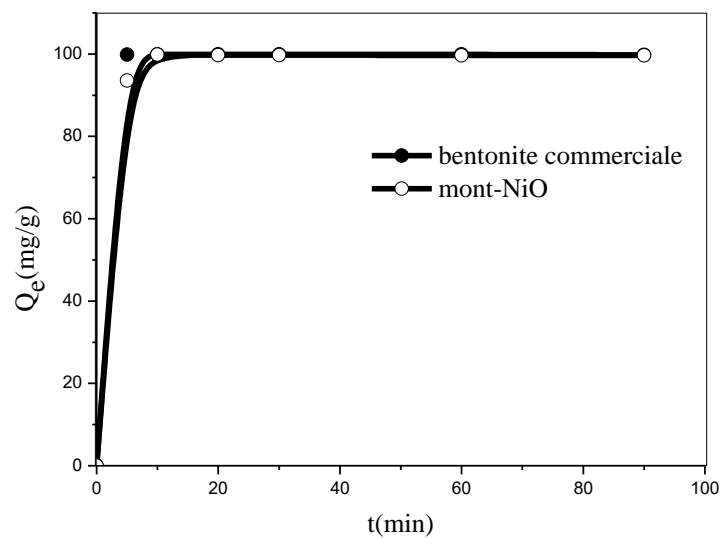


Figure 5.2. Influence du temps de contact sur la quantité du BM adsorbé par bentonite commerciale et mont-NiO.

5.3.2. Effet de masse d'adsorbant

La masse d'adsorbant est un paramètre important influençant sur les processus d'adsorption puisqu'elle détermine la capacité d'adsorption d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée de l'adsorbat dans les conditions de fonctionnement. Pour déterminer une masse d'adsorbant minimale qui est économiquement viable dans le processus de traitement des eaux usées, nous avons étudié l'effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination de colorant BM (fig. 5.3).

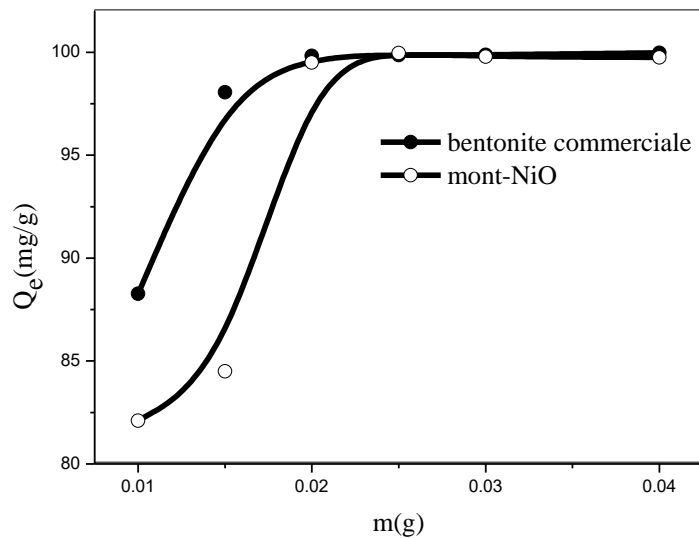


Figure 5.3. Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du BM.

Cette figure montre que la quantité de colorant adsorbé augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente jusqu'à ce que la masse atteigne 25 mg pour les deux matériaux. Le rendement d'élimination est de 99% pour les deux adsorbants. Ceci s'explique par le fait que le nombre de sites disponibles dans cette masse des adsorbants est suffisant pour l'adsorption des molécules du colorant. Selon ces résultats, la masse d'adsorbant a été fixée à 25 mg pour les deux adsorbants dans le reste des expériences.

5.3.3. Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant et le degré de dissociation des molécules de l'adsorbant. Les résultats de l'effet de pH sont représentés par la figure 5.4.

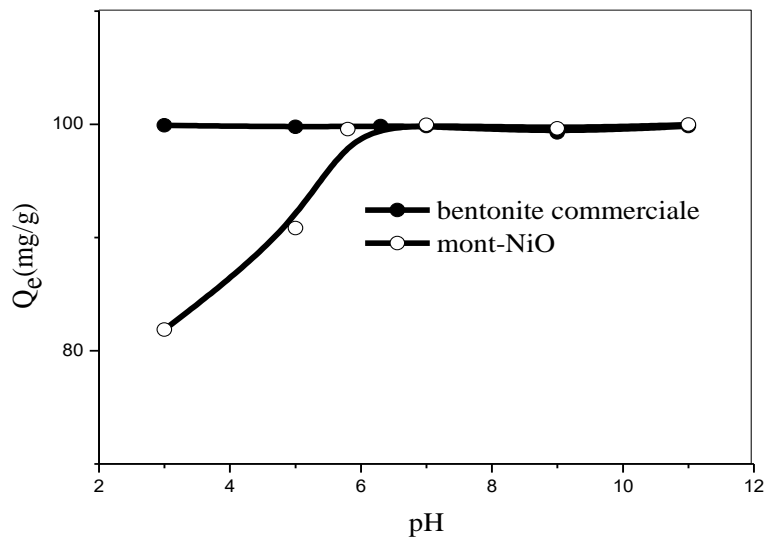


Figure 5.4. Effet de pH sur la quantité de colorant adsorbé.

La figure 5.4 montre que l'adsorption de BM par bentonite commerciale n'a pas été considérablement par pH. Des résultats similaires ont été reportés pour l'adsorption de bleu de méthylène par bentonite et sépiolite [65].

Pour mont-NiO, les résultats indiquent que la quantité de colorant adsorbé a augmenté avec l'augmentation du pH de solution jusqu'à pH = 5.8 (pH naturel de la solution). Toutefois, les capacités d'adsorption du BM n'ont pas été changées du pH = 5.8 à 11.

Le taux d'adsorption élevé à pH supérieurs à 5.8 s'explique par les attractions électrostatiques entre la surface du solide chargée négativement et les charges positives du colorant cationique. Alors qu'à pH inférieurs à 5.8, la répulsion électrostatique entre les charges positives (H^+) adsorbées sur la surface de l'adsorbant et les molécules du colorant conduit à la diminution du taux d'adsorption. Selon ces résultats, le pH de solution a été maintenu sans ajustement dans le reste des expériences pour les deux adsorbants. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats publiés antérieurement [66 - 68].

5.3.4. Effet de la concentration initiale de colorant (Isothermes d'adsorption)

Les isothermes d'adsorption de colorant BM sur bentonite commerciale et mont-NiO, établies pour des concentrations initiales de colorant de 30 mg/L à 300 mg/L, les résultats sont représentés par la figure 5.5.

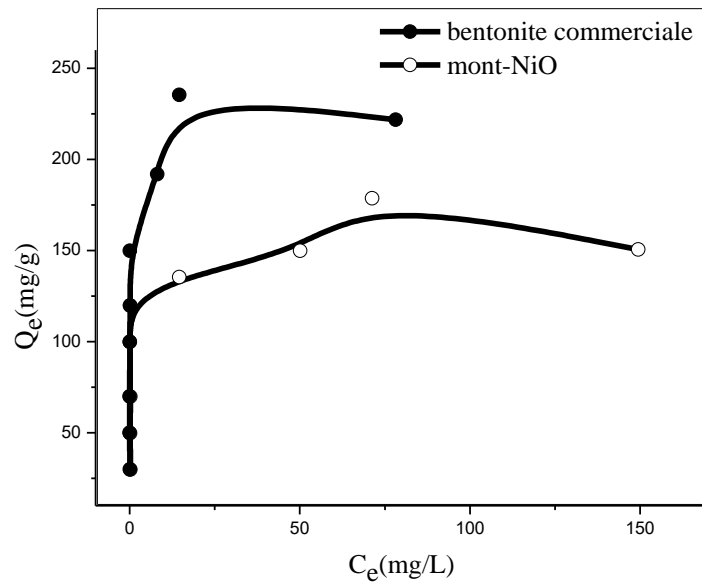


Figure 5.5. Isothermes d'adsorption du BM sur les deux adsorbants.

Cette figure montre que la quantité de colorant adsorbé augmente rapidement pour de faibles concentrations de colorant en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau. La présence des paliers indique que l'équilibre d'adsorption est atteint et qu'il y a une saturation des sites d'adsorption.

D'après la figure 5.5, l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type L en indiquant une affinité relativement haute des adsorbants pour le colorant BM adsorbé, couplée à une diminution du nombre de sites adsorbants. Ceci suggère aussi que l'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

5.3.5. Effet de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption de colorant BM par bentonite commerciale et mont-NiO, les expériences ont été réalisées dans l'intervalle de température allant de 25 à 50°C (fig. 5.6).

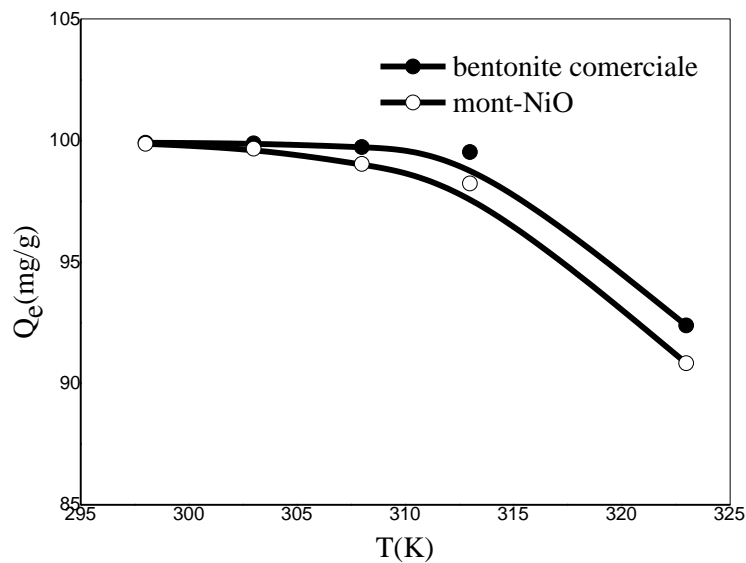


Figure 5.6. Influence de la température sur la quantité adsorbée du BM sur les deux adsorbants.

D'après la figure 5.6, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la quantité de colorant adsorbé. Le taux d'élimination le plus élevé est noté à la température la plus faible (25 °C) pour les deux adsorbants. Il est de 99.91% et 99.87% respectivement pour bentonite commerciale et mont-NiO. Dans les deux cas, les taux diminuent avec la température avec le taux le plus bas à 50 °C (92.39% et 90.83% respectivement pour bentonite commerciale et mont-NiO). Cette diminution indique que la réaction d'adsorption du colorant sur les deux adsorbants n'est pas favorisée par l'augmentation de la température et signifie que le processus d'adsorption est exothermique.

5.4. Cinétique d'adsorption

Le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide peut être appréhendé par la modélisation de la cinétique d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre. Les lois cinétiques sont décrites au chapitre 2.

Les modèles linéaires des cinétiques sont représentés sur les figures 5.7 et 5.8, et les constantes de vitesse d'adsorption calculées pour les deux modèles ainsi que les paramètres cinétiques sont rassemblés dans le tableau 5.1.

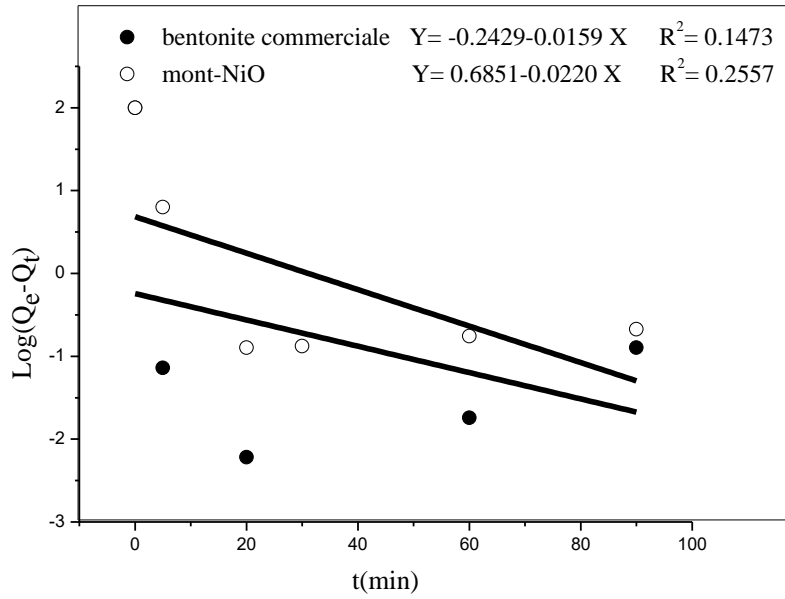


Figure 5.7. Représentation graphique de la cinétique de pseudo premier ordre.

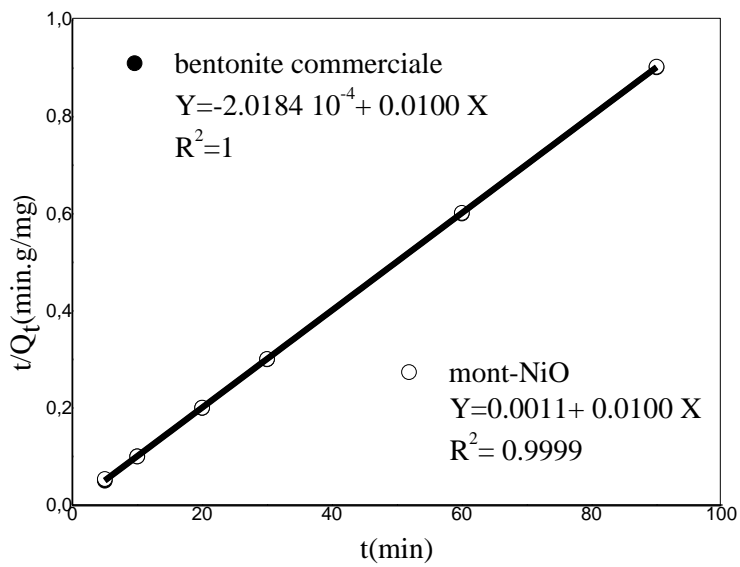


Figure 5.8. Représentation graphique de la cinétique de pseudo second ordre.

Tableau 5.1. Paramètres cinétiques des deux adsorbants utilisés dans l'adsorption du bleu de méthylène.

Modèle Adsorbant	pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
	Q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
bentonite commerciale	0.5716	0.0366	0.1473	99.8004	0.4974	1
mont-NiO	4.8424	0.0507	0.2557	99.8004	0.0956	0.9999

D'après les résultats obtenus, c'est le modèle de pseudo second ordre qui est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du colorant par les deux adsorbants, comme en atteste les coefficients de détermination (0.9999-1). De même, les quantités maximales de colorant adsorbé (Q_e) calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles qui ont été déterminées expérimentalement, ce que justifie encore que les cinétiques d'adsorption du colorant utilisé par les deux adsorbants sont de pseudo-second ordre. Plusieurs études ont également conclu que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au modèle pseudo-second ordre [69 - 72].

Ce modèle de pseudo second ordre permet de décrire une cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'augmentation rapide des quantités de colorant adsorbé observée au début des expériences serait à relier à une forte disponibilité des sites plus réactifs en début de processus, puis après saturation de ces sites, à une fixation sur des sites moins réactifs et à une progression plus lente de l'adsorption jusqu'à saturation.

5.5. Isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux ont été modélisés afin de mieux interpréter le processus d'adsorption du colorant BM par les deux adsorbants. Les modèles les plus simples à utiliser sont les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les équations correspondantes sont décrites au chapitre 2.

Les modèles linéaires des isothermes sont représentés sur les figures 5.9-5.11, et les valeurs des différents paramètres calculés pour chaque modèle sont regroupées dans le tableau 5.2.

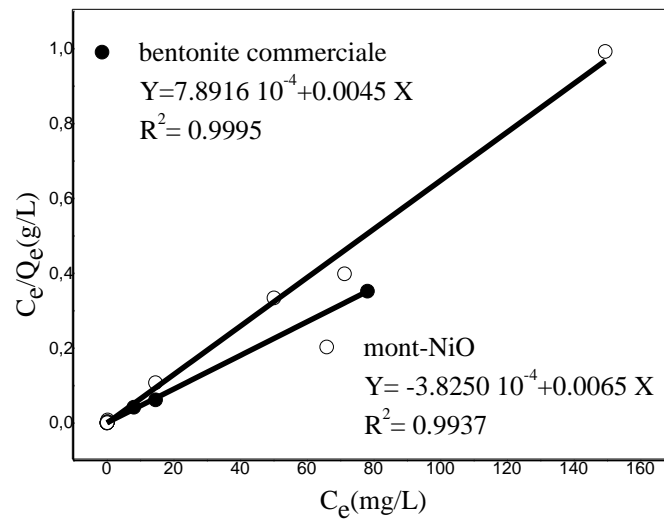


Figure 5.9. Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Langmuir pour les deux adsorbants.

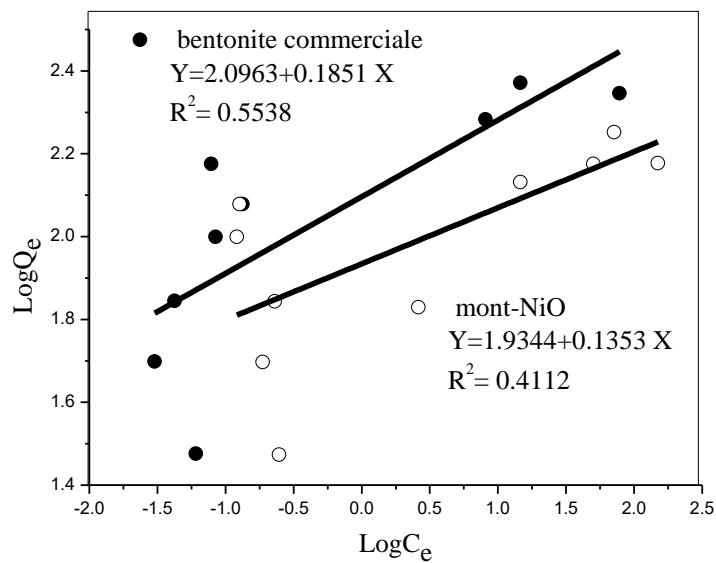


Figure 5.10. Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Freundlich pour les deux adsorbants.

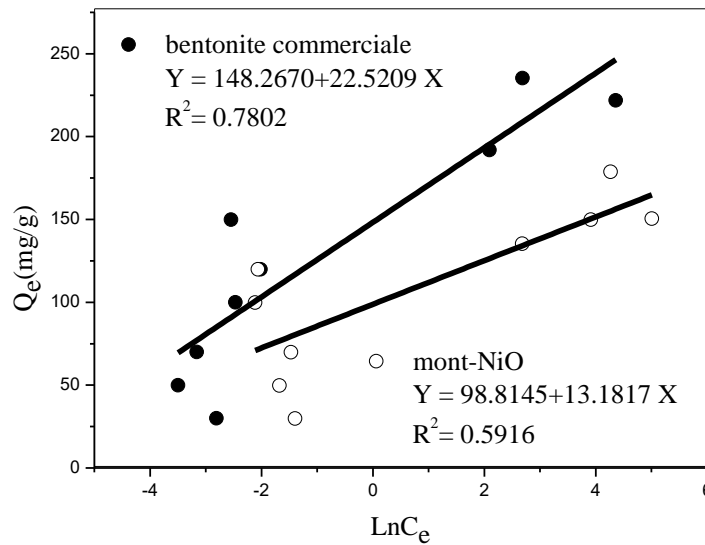


Figure 5.11. Représentation graphique des isothermes d’adsorption de Temkin pour les deux adsorbants.

Tableau 5.2. Constantes des modèles d’isothermes d’adsorption du BM sur bentonite commerciale et mont-NiO.

modèle \ adsorbant		mont-NiO	bentonite commerciale
Langmuir	K_L (L/mg)	16.9412	5.6896
	q_m (mg/g)	154.3210	222.7171
	R^2	0.9937	0.9995
Freundlich	$1/n$	0.1353	0.1851
	K_F (mg/g)	85.9785	124.8130
	R^2	0.4112	0.5538
Temkin	B_T	13.1817	22.5209
	K_T (L/mg)	1801.4186	723.0806
	R^2	0.5916	0.7802

Les valeurs des coefficients de détermination permettent d’estimer la concordance entre les données expérimentales et les données modélisées selon chaque modèle. Ainsi, on remarque que le modèle de Langmuir décrit de façon générale le mieux les isothermes d’adsorption. Ceci suggère que l’adsorption du colorant BM par les deux adsorbants se fait en

monocouche. Alors que les modèles de Freundlich et Temkin ne permettent qu'un ajustement faible aux données expérimentales.

Le modèle de Langmuir suppose également que l'adsorbant présente un nombre constant de sites d'adsorption et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Ceci signifie qu'une fois la molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site; une valeur de saturation est donc atteinte au delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu.

Cette bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle de Langmuir indique donc la nature homogène de la surface de l'adsorbant.

5.6. Paramètres thermodynamiques

Dans l'utilisation pratique d'une méthode d'adsorption, les valeurs d'enthalpie, d'entropie et d'enthalpie libre doivent être prises en considération pour déterminer quel processus se produira spontanément.

Le tracé des droites $\ln(Q_e/C_e) = f(1/T)$ (fig. 5.12) permet d'obtenir les valeurs de ΔH° (pente de la droite) et de ΔS° (ordonnée à l'origine) et ainsi de déterminer les valeurs de ΔG° . Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 5.3 et 5.4.

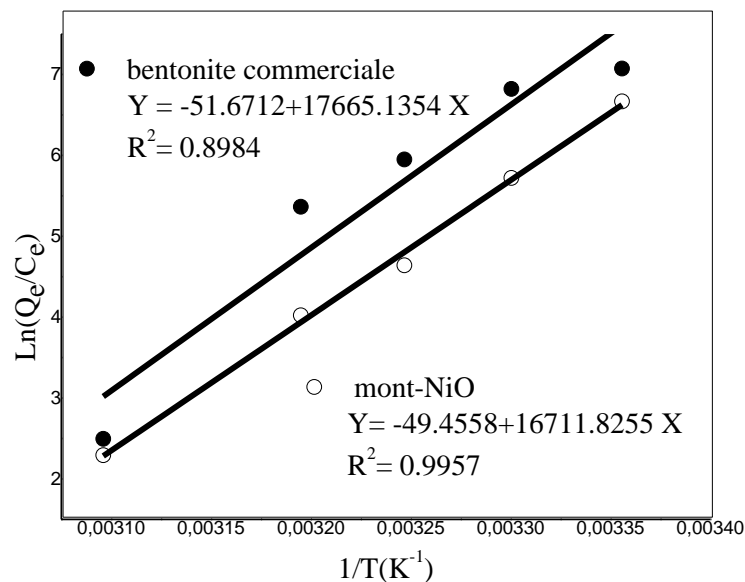


Figure 5.12. Variation de $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ pour les deux adsorbants.

Tableau 5.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM par bentonite commerciale et mont-NiO.

Paramètre adsorbant	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	R^2
mont-NiO	-138.9421	-411.1756	0.9957
bentonite commerciale	-146.8679	-429.5948	0.8984

Tableau 5.4. Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du BM par bentonite commerciale et mont-NiO.

Température (K) adsorbant	ΔG° (KJ/mol)				
	298	303	308	313	323
mont-NiO	-16.4118	-14.3559	-12.3000	-10.2441	-6.1324
bentonite commerciale	-18.8487	-16.7001	-14.5327	-12.4048	-8.1088

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption du colorant BM par mont-NiO et bentonite commerciale. Les valeurs de ΔG° sont plus négatives dans le cas de la bentonite commerciale, ce qui indique un processus d'adsorption plus facile.

De façon générale, le processus d'adsorption est thermodynamiquement possible et spontané à température ambiante. En revanche, il devient moins favorisé par une élévation de température.

Les valeurs négatives de ΔH° indiquent que le processus d'adsorption est exothermique. Ainsi que la valeur de ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. L'adsorption de type physique est caractérisé par des chaleurs d'adsorption <42 KJ/mol alors que $\Delta H^\circ > 84$ KJ/mol caractérise l'adsorption chimique [73]. Sur cette base, le processus d'adsorption du colorant BM sur mont-NiO et bentonite est qualifié de processus physique.

Un processus spontané va dans le sens d'une augmentation du désordre, et la variation totale de l'entropie du système doit être positive ou nulle. Dans notre cas, la variation d'entropie (ΔS) est négative. Ceci suggère que l'adsorption engendre une augmentation de l'ordre, et que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles de la phase liquide.

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation et l'application d'un adsorbant à base de montmorillonite d'origine algérienne modifiée par l'oxyde de nickel dans l'adsorption de colorant cationique bleu de méthylène et sa comparaison avec une bentonite commerciale.

L'influence de quelques paramètres sur le processus d'adsorption du BM par bentonite commerciale et mont-NiO a été étudiée et les principaux résultats issus sont résumés comme suit :

1. Le taux d'adsorption de colorant cationique BM par mont-NiO est comparable à celui de la bentonite commerciale.
2. Le temps nécessaire pour atteindre une capacité d'adsorption maximale est de 10 min pour bentonite commerciale et mont-NiO.
3. La meilleure masse d'adsorbant pour l'adsorption de colorant BM dans cette étude est 25 mg.
4. L'adsorption de BM par bentonite commerciale est favorisée de pH=3 à 11, alors que le milieu de $\text{pH} \geq 5.8$ est meilleur pour mont-NiO.
5. L'adsorption de BM par les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau.
6. Les cinétiques d'adsorption de colorant BM sur les deux adsorbants sont de pseudo-second ordre.
7. Les meilleurs ajustements aux données expérimentales d'isothermes d'adsorption, ont été obtenus en utilisant le modèle de Langmuir, pour les deux adsorbants.
8. L'adsorption de colorant BM sur les deux adsorbants est exothermique, spontanée et réalisable à température ambiante, mais rendue plus difficile par augmentation de température.

L'ensemble des résultats a montré que l'argile modifiée (mont-NiO), peut être un adsorbant prometteur pour dépolluer les solutions aqueuses contenant le colorant cationique bleu de méthylène.

Arrivées à ce stade et à travers tous les résultats obtenus dans ce présent travail, il est souhaitable de poursuivre cette étude en:

- utilisant l'adsorption dynamique en colonne.
- utilisant l'adsorbant dans l'adsorption des métaux.
- Appliquant ce matériau à des rejets réels.

Références bibliographiques

- [1]: S. Melouki, A. Reffas, A. Merrouche, L. Reinert, L. Duclaux, «Biochars issus de roseau commun pour l'adsorption du méthylorange», université Mohamed Boudiaf- M'sila d'Algérie et université de Savoie Mont-Blanc de France, *Revue des Sciences de l'Eau* 32(4) (2020), 349-367.
- [2]: F. Sakr, A. Sennaoui, M. Elouardi, M. Tamimi, A. Assabbane, «Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de Cactus (Adsorption study of Methylene Blue on biomaterial using cactus)», université Ibn Zohr d' Agadir Maroc, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2) (2015) 397-406.
- [3]: S. Guiza, M. Bagane, «Étude cinétique de l'adsorption du rouge de congo sur une bentonite», *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* (2013), 39–50.
- [4]: F. Lakel, «Adsorption des ions Zn^{+2} en solutions aqueuses par la bentonite de SIG», mémoire de magister, université Houari Boumediene, Alger, (2013).
- [5]: S. Bekheira, «Etude de l'élimination de certains colorants de l'industrie du textile», thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, (2021).
- [6]: D. Bendaho, D. Ainad Tabet, D. Bassou, «Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien», *Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS N°02*, Septembre 2014, 23-34.
- [7]: M. Benamar, Makhoukhi, «Modification de la bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à des colorants textiles», thèse de doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2008).
- [8]: F. Sahnoun, «Contrôle et surveillance de la pollution par la qualité des eaux du littoral - cas de la zone industrielle d'Arze», mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).
- [9]: F. Mekhalif, «Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement», mémoire de magister, université du 20 Août 1955, Skikda, (2009).
- [10]: Z. Bakiri, «Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classiques : expérimentation et modélisation», mémoire de magister, université Ferhat Abbas-Setif, Algérie, (2007).

Références bibliographiques

- [11]: B. Benkaddour, «Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie)», thèse de doctorat, université de Perpignan Via Domitia et l'université de Mostaganem, (2018).
- [12]: M. Djebbar, «Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants», thèse de doctorat, université d'Oran, (2014).
- [13]: S. Bouteraa, «Synthèse et Caractérisation d'un Matériau de Type Lamellaire et Application en Environnement», mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf, Oran, (2014).
- [14]: R. Boudia, «Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active», thèse de doctorat, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, (2021).
- [15]: F. Teboul, «Biodégradation de colorants industriels á l'aide d'une souche bactérienne issue de la betterave rouge», mémoire de magister, université Saad Dahleb, Blida, (2010).
- [16]: R. Djillali, «Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », thèse de doctorat, université de Lille et l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2011).
- [17]: E. Zawlotzki Guivarch, «Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques», thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [18]: F. Benamraoui, «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», mémoire de magister, université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, (2014).
- [19]: 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).
- [20]: H. Bouyarmane, «Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite», thèse de doctorat, université Mohammed V – Agdal, Rabat, (2014).

Références bibliographiques

[21]: F. Larbi, «Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles», mémoire de magister, université d'Oran Es- Sénia, (2008).

[22]: W. Lemlikchi, «Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation», thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2012).

[23]: F. Ararem, «Synthèse et caractérisation de biopolymères Application au piégeage de colorants», mémoire de magister, université d'Oran Es-Sénia, (2010).

[24]: F. Zahaf, «Etude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants», thèse de doctorat, université Mustapha Stambouli, Mascara, (2017).

[25]: DJ. Chawki, «Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textile», thèse de doctorat, université Mohamed Khider, Biskra, (2014).

[26]: M. Benjelloun, «Conception d'adsorbants a propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses», thèse de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2017).

[27]: N. Barka, «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», thèse de doctorat, université Ibn Zohr, Agadir, (2008).

[28]: Hadj Abdelkader née Benselka Naima : «Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles», thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, (2015).

[29]: H. B. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, & R. Mosrati, (2011). «Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement», Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 24 (3), 209–238.

[30]: N. Boucherit, «Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme », thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, (2016).

[31]: N. Boudouara, «application des argiles modifiées à la dépollution», thèse de doctorat, université Mustapha Stambouli Mascara, (2021).

Références bibliographiques

[32]: I. Boughaita, «Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants», thèse de doctorat, Université 20 Août 1955-Skikda, (2018).

[33]: M.A. Bekhti, «Etude structurale de la vase du barrage de Chourfa et son application comme matériau de dépollution», thèse de doctorat, université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès, (2019).

[34]: N. Bouchemal, «Préparation et caractérisation de charbon actif et leur utilisation dans la dépollution de l'eau et comme support en chromatographie», thèse de doctorat, université Houari Boumediène Alger, (2012).

[35]: I. Bouaziz Karime, «traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique», thèse de doctorat, université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), (2014).

[36]: F. Bouazza, «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées», mémoire de magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2012).

[37]: N. Bouziane, «Elimination du 2-mercaptopbenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre», mémoire de magister, université Mentouri, Constantine, (2007).

[38]: F. Bencheikh, «Adsorption du zinc par la bentonite brute et activée», mémoire de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, (2015).

[39]: H. Bessaha, «Synthèse, caractérisations et applications d'argiles anioniques du type hydrotalcite à la pollution des eaux», thèse de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaghanem, (2017).

[40]: F. Mazouz, «Adsorption du cuivre II par les mâchefers et les cendres volantes des déchets solides hospitaliers pour la dépollution des eaux usées», mémoire de magister, université Mohamed Boudiaf, Oran, (2013).

[41]: N. Nait Merzoug, «Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques», mémoire de magister, université Mohamed Cherif Massaadia, Souk-Ahras, (2014).

Références bibliographiques

[42]: M. Seghir Abdelkarim, «Synthèse d'un charbon actif à base de grignons d'abricot pour la dépollution des eaux usées», mémoire magister, université Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).

[43]: S. Laïb, «Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage de l'oxydation avancée/ Adsorption pour l'élimination des colorants en phase aqueuse», thèse de doctorat, université Houari Boumediene, Alger, (2019).

[44]: F. Mohamed Azizi, «Utilisation d'un matériau argileux : traitement, caractérisation et application pour la dépollution des effluents inorganiques (métaux lourds) contenus dans les rejets», thèse de doctorat, université Houari Boumediene, Alger, (2018).

[45]: N. Khelifa Benseba, «Utilisation de nouvelles matrices adsorbantes à base de terre à diatomée dans la dépollution de l'eau», thèse de doctorat, université Houari Boumediene, Alger, (2017).

[46]: Y. Bentahar, «Caractérisation physico-chimiques des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse», thèse de doctorat, université de Nice-Sophia Antipolis, (2016).

[47]: D. Khous, «Evaluation de la pollution par les métaux lourds des ressources en eaux de l'algérois-contribution des techniques isotopiques», thèse de doctorat, université Houari Boumediene, Alger, (2020).

[48]: 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, (2007).

[49]: M. Benamar Makhoukhi, «Modification de la bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à des colorants textiles», thèse de doctorat, université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, (2008).

[49]: C. Meziti, «Régénération et réutilisation d'un déchet provenant de la raffinerie d'huile», mémoire de magister, université Abderrahmane mira, Bejaia, (2009).

[50]: A. Khenifi, «Elaboration de matériaux a base d'argiles, caractérisation, et application a l'élimination des polluants organiques», thèse de doctorat, université Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).

Références bibliographiques

- [51]: S. Benbou, «Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture », mémoire de magister, université M'hamed Bougara, Boumerdes, (2009).
- [52]: D. Samake, «Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile», thèse de doctorat, université Joseph Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako, Ecole doctorale terre univers et environnement, (2008).
- [53]: L. Bouna, «Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par tio₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux», thèse de doctorat, université Cadi Ayyad, Marrakech, (2012).
- [54]: A. Talidi, «Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée», thèse de doctorat, université Mohammed V – Agdal, Rabat, (2006).
- [55]: K. Koffi Léon, «Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium», thèse de doctorat, université de Limoges, (2006).
- [56]: M. Aurélie «Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C», thèse de doctorat, université de Limoges, (2008).
- [57]: M. Zaidi Hachemi, «Etude du mécanisme de fixation du potassium dans les sols : Application à une smectite bionique Na-Ca», thèse de doctorat, université Abdel Hamid Ibn Badis, Mostaganem, (2019).
- [58]: I. Belbachir, «Modification de la bentonite de maghnia et applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds», thèse de doctorat, université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (2018).
- [59] : S. Ghezali, «Étude expérimentale et théorique de l'adsorption du 2, 4, 6-Trichlorophenol sur des minéraux argileux», thèse de doctorat, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbès.
- [60]: A. Belhaine, «Synthèse de nouveaux matériaux silicatés pour la dépollution des eaux», thèse de doctorat, université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2017).

Références bibliographiques

[61]: A. Boucheta, «Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite», thèse de doctorat, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, (2017).

[62]: M. Amine Zenasni, «Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)», thèse de doctorat, université de Lorraine, (2015).

[63]: A. R. Dincer, Y. Gunes, N. Karakaya, Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution, *Journal of hazardous materials*. 141, 2007, 529-535.

[64]: H. Rezala, H. Douba, H. Boukhatem, A. Romero, Adsorption of cationic methylene blue by hydroxyl-aluminum pillared montmorillonite. *J. Chem. Soc. Pak.*, 42, 2020, 550-563.

[65]: Bilgic C., Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals, *Journal of colloid and interface science*. 281, 2005, 33-38.

[66]: Z. Shu, T. Li, J. Zhou, Y. Chen, D. Yu, Y. Wang, Template-free preparation of mesoporous silica and alumina from natural kaolinite and their application in methylene blue adsorption., *Appl Clay Sci*, 102, 2014, 33–40.

[67]: Pathania D., Sharma S., Singh P., Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast., *Arab. J. Chem.*, 10, 2017, S1445–S1451.

[68]: M. R. Abukhadra, M. Adel Sayed, A. M. Rabie, S. A. Ahmed, Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium., *Colloids and A. Surfaces*, 577, 2019, 583-593.

[69]: Rathnayake S.I., Xi Y., Frost R.L., Ayoko G.A., Environmental applications of inorganic–organic clays for recalcitrant organic pollutants removal: A. Bisphenol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 2016, 183-195.

[70] Tepmatee P., Siriphannon P., Effect of preparation method on structure and adsorption capacity of aluminum pillared montmorillonite., *Materials Research Bulletin.*, 48, 2013, 4856-4866.

Références bibliographiques

[71]: Chinoune K., Bentaleb K., Bouberka Z., Nadim A., Maschke U., Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite., *Applied Clay Science.*, 123, 2016, 64–75.

[72]: Chang J., Ma J., Ma Q., Zhang D., Qiao N., Hu M., Ma H., Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite, *Applied Clay Science*, 119, 2016, 132-140.

[73]: F. Bouazza, «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées », mémoire de magister, université Abou bakr Belkaid, Tlemcen, (2012).

Liste des tableaux

Tableau 1.1.	Classifications des substrats polluants.....	04
Tableau 1.2.	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	06
Tableau 2.1.	Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....	16
Tableau 2.2.	Différents types du modèle de Langmuir.....	21
Tableau 2.3.	Différents types du modèle pseudo second ordre.....	24
Tableau 3.1.	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèce.....	29
Tableau 3.2.	Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.....	33
Tableau 3.3.	Valeurs de surface spécifique des particules argileuses.....	34
Tableau 4.1.	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	38
Tableau 5.1.	Paramètres cinétiques des deux adsorbants utilisés dans l'adsorption du bleu de méthylène.....	49
Tableau 5.2.	Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du BM sur bentonite commerciale et mont-NiO.....	51
Tableau 5.3.	Paramètres thermodynamiques d'adsorption du BM par bentonite commerciale et mont-NiO.....	53
Tableau 5.4.	Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du BM par bentonite commerciale et mont-NiO.....	53

Liste des figures

Figure 1.1.	Structure chimique d'un colorant azoïque.....	06
Figure 1.2.	Structure chimique d'un colorant anthraquinonique.....	07
Figure 1.3.	Structure chimique d'un colorant triphénylméthane.....	07
Figure 1.4.	Structure chimique d'un colorant indigoïde.....	07
Figure 1.5.	Structure chimique d'un colorant xanthènes.....	08
Figure 1.6.	Structure chimique d'un colorant nitro.....	08
Figure 1.7.	Structure chimique du phtalocyanine de cuivre.....	08
Figure 1.8.	Structure chimique d'un colorant de cuivre.....	10
Figure 2.1.	Phénomène d'adsorption.....	14
Figure 2.2.	Schéma des deux types d'adsorption (physique et chimique).....	15
Figure 2.3.	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	18
Figure 2.4.	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et Coll.....	19
Figure 3.1.	Couche tétraédrique des phyllosilicates.....	27
Figure 3.2.	Couche octaédrique des phyllosilicates.....	27
Figure 3.3.	Représentation schématique de l'espace interfoliaire. Cas de cations interfoliaires hydratés.....	28
Figure 3.4.	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	31
Figure 3.5.	Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	32
Figure 3.6.	Argile gonflante.....	33
Figure 4.1.	Adsorbant mont-NiO: avant séchage (A) et après séchage et broyage (B).....	37
Figure 4.2.	Structure chimique du bleu de méthylène.....	38
Figure 5.1.	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	42
Figure 5.2.	Influence du temps de contact sur la quantité du BM adsorbé par bentonite commerciale et mont-NiO.....	43
Figure 5.3.	Influence de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination du BM.....	44
Figure 5.4.	Effet de pH sur la quantité de colorant adsorbé.....	45
Figure 5.5.	Isothermes d'adsorption du BM sur les deux adsorbants.....	46
Figure 5.6.	Influence de la température sur la quantité adsorbée du BM sur les deux adsorbants.....	47

Liste des figures

Figure 5.7.	Représentation graphique de la cinétique de pseudo premier ordre.....	48
Figure 5.8.	Représentation graphique de la cinétique de pseudo second ordre.	48
Figure 5.9.	Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Langmuir pour les deux adsorbants.....	50
Figure 5.10.	Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Freundlich pour les deux adsorbants.....	50
Figure 5.11.	Représentation graphique des isothermes d'adsorption de Temkin pour les deux adsorbants.....	51
Figure 5.12.	Variation de $\ln(Q_e/C_e)$ en fonction de $(1/T)$ pour les deux adsorbants.....	52

Liste des symboles et abréviations

Abs	Absorbance.
BM	Bleu de méthylène.
C	Type d'isotherme de partition Constante.
C	Concentration de l'élément recherché (mg/L ou mol/L).
C₀	Concentration initiale de BM (mg/L).
Cd	Cadmium.
C_e	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.
CEC	Capacité d'échange cationique.
Co	Cobalt.
Cr	Chrome.
Cu	Cuivre.
H	Type d'isotherme de haute affinité.
I	Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.
I₀	Intensité du faisceau incident.
k₁	Constante de la vitesse de la réaction d'adsorption (min ⁻¹).
K₂	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).
K_d	Coefficient de distribution.
K_f	Constantes de Freundlich.
K_L	Constante de Langmuir.
K_{LF}	Constante d'équilibre relative au modèle de Langmuir-Freundlich.
K_T	Constante de Temkin (L.mg ⁻¹).
L	Type d'isotherme de Langmuir.
L	Epaisseur de la cellule de référence (cm).
m	Masse de l'adsorbant (mg).
Mt	Montmorillonite.
n	Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.
Ni	Nickel.
Pb	Plomb.
pH	Potentiel d'hydrogène.
Pt	Platine.
q_e	Quantités adsorbées à l'équilibre (mg/g).
q_m	Quantité adsorbée maximale (mg/g).
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

Liste des symboles et abréviations

R	: Constante des gaz parfaits.
R(%)	: Rendement d'élimination du BM.
S	: Type d'isotherme de Sigmoidale.
T	: Température absolue (K).
UV	: Ultra violet.
V	: Volume de la solution de BM (mL).
Zn	: Zinc.
ϵ	: Coefficient d'extinction molaire (L/mg ou L/mol.cm).
ΔH	: Enthalpie.
ΔH°	: Enthalpie standard.
ΔG	: Enthalpie libre.
ΔG°	: Enthalpie libre standard.
ΔQ	: Variation d'énergie d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$).
ΔS	: Entropie.
ΔS°	: Entropie standard.